

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXI.

I. Ueber die electromotorischen Kräfte dünner Schichten und ihre Beziehungen zur Molecularphysik; von A. Oberbeck.

Vorgetragen in der Section für Physik der 59. Naturforscherversammlung am 20. September 1886.)

(Hierzu Taf. III Fig. 1—8.)

1.

Während in neuerer Zeit erfolgreiche Versuche vorliegen, die Dimensionen der Molecüle zu schätzen, Versuche, welche sich hauptsächlich an die neuere Gastheorie anschliessen¹⁾, wissen wir über die in kleinen Entfernungen wirkenden Kräfte, die Molecularkräfte, ausserordentlich wenig, trotzdem dieselben eine so wichtige Rolle bei den meisten physikalischen und chemischen Vorgängen spielen.

Ueber die Grenze, bis zu welcher die Molecularkräfte überhaupt noch wirken, ist hauptsächlich eine Untersuchung von G. Quincke²⁾ anzuführen. In derselben wird die Adhäsion von Flüssigkeiten an Glasplatten gemessen, welche mit dünnen, keilförmigen Schichten anderer Substanzen überzogen worden waren. Von einer gewissen Dicke der letzteren an wird die Wirkung auf die Flüssigkeit constant, d. h. die Grenze der Glaswirkung ist überschritten, und die Zwischenschicht verhält sich ebenso, als ob sie unendlich dick wäre. Die von Quincke gefundenen Grenzwerte liegen in der Nähe von 0,00005 mm.

Ganz unbekannt ist dagegen das Gesetz, nach welchem die Molecularkräfte innerhalb der Grenzen ihrer Wirkungssphäre von der Entfernung abhängen.

1) Vgl. O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. p. 223—237.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. **137**, p. 402. 1869.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXI.

Man wird über die angeregten Fragen überall da Aufschluss zu erwarten haben, wo es sich um messbare Wirkungen sehr kleiner Quantitäten von Materie, besonders um die Wirkungen sehr dünner Schichten handelt. Von besonderem Interesse sind in dieser Beziehung die electromotorischen Kräfte von Metallplatten in einer Flüssigkeit, welche bekanntlich durch dünne Oberflächenschichten sehr stark beeinflusst werden.

Nachdem zuerst F. Kohlrausch¹⁾ darauf hingewiesen hat, dass äusserordentlich kleine Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff auf Platinplatten genügen, um dieselben so stark zu polarisiren, dass sie eine electromotorische Kraft von einem Daniell zeigen, habe ich²⁾ weitere Zahlenwerthe für eine ganze Reihe von Metallen geliefert und gezeigt, dass das Platin in dieser Beziehung durch andere Metalle, besonders durch Aluminium und Nickel noch weit übertroffen wird. So ergab sich, dass dieselben durch $2,8 \cdot 10^{-8}$ mg Wasserstoff und $22,4 \cdot 10^{-8}$ mg Sauerstoff auch dann noch stark polarisirt werden, wenn die Gasschichten über Flächen von mehreren Quadratcentimetern — bei Nickel bis zu 20 qcm — ausgebreitet sind. Man könnte hieraus die Dicken der in Betracht kommenden Gasschichten berechnen, und werde ich hierauf später zurückkommen.

Jedenfalls schien es lohnend, die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft eines Metalles auch noch von anderen, über die Oberfläche desselben gebreiteten, dünnen Schichten zu untersuchen.

2.

Werden z. B. zwei gut gereinigte Platinplatten in einer Flüssigkeit einander gegenüber gestellt, welche zunächst keine oder nur eine geringe Potentialdifferenz zeigen, und wird dann die eine Platte electrolytisch mit einem anderen Metall überzogen, so zeigt die Combination dieselbe electromotorische Kraft: Metall|Flüssigkeit|Platin, welche man durch eine dickere Platte des anderen Metalles an Stelle der belegten

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 143. 1872.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. 21. p. 139. 1884.

Platinplatte finden würde. Da man die electrolytisch niedergeschlagene Metallmenge durch Veränderung der Stromstärke und der Zersetzungszeit reguliren und aus diesen Factoren berechnen kann, so ist man in der Lage, entsprechende Versuche mit dickeren und dünneren Schichten anzustellen. Ich stellte mir nun die Frage: In welcher Abhängigkeit steht die electromotorische Kraft von der Dicke der Metallschicht? Da zu erwarten ist, dass dieselbe von der Dicke unabhängig wird, wenn letztere eine gewisse Grenze übersteigt, unterhalb derselben aber mit abnehmender Dicke schnell abnimmt, so ist die Ermittlung dieses Grenzwertes von besonderem Interesse. Denn da wir die Potentialdifferenzen bei der Berührung Metall-Flüssigkeit der Wirkung von Molecularkräften zuschreiben, so würde damit ein Maass für die Wirkungsweite derselben sich ergeben.¹⁾

Ich verhehlte mir nicht, dass ich bei der Ausführung der vorgesetzten Untersuchung auf mancherlei Schwierigkeiten stossen würde, und dass nicht alle Metallniederschläge zu derartigen Versuchen geeignet sein dürften.

Zunächst war zu befürchten, dass bei kleinen Niederschlagsmengen nur einzelne Theile der Platinplatte electrolytisch bedeckt, andere dagegen frei sein könnten. Diese Vertheilung des Niederschlages würde leicht zu erkennen sein. Zunächst dürfte man nicht mehr die volle electromotorische Kraft: Metall|Flüssigkeit|Platin beobachten; vielmehr müsste dieselbe einen kleineren Werth haben. Ferner könnte ein solcher Zustand der Platinplatte nicht andauern. Es müssten sich Ströme von belegten zu unbelegten Punkten der Platte bilden, welche eine weitere Zersetzung der Flüssigkeit und eine Ausgleichung der ungleich dicken Schichten bewirken würden. Wenn daher eine solche ungleichmässige Belegung der Platinplatte auch für das Auge nicht mehr erkennbar wäre, — die benutzten Niederschläge lagen übrigens sämmtlich an der Grenze, zum Theil unter der Grenze der Sichtbarkeit —, so müsste sich dieselbe aus dem electrischen Verhalten derselben ergeben.

1) Vgl. H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 337—344. 1879; Gesammelte Abhandlungen. p. 855—861.

Wenn auch im ganzen nur schwache Ströme für die Electrolyse angewandt wurden, so war es doch möglich, dass gleichzeitig mit dem Metall Wasserstoff abgeschieden wurde, sodass die hierdurch entstehende Polarisation die zu beobachtende electromotorische Kraft wesentlich verändern könnte. In der That zeigte sich, dass bei manchen Salzlösungen nur Wasserstoff und gar kein Metall oder doch erhebliche Wasserstoffmengen neben dem Metall abgeschieden wurden. So gaben z. B. Zinnchloridlösungen nur Wasserstoff und kein Metall. Nickelsulfatlösungen gaben zwar Nickelniederschläge, jedenfalls aber mit erheblicher Wasserstoffpolarisation, welche leicht daran erkennbar war, dass die electromotorische Kraft: $\text{Ni}|\text{Fl}|\text{Pt}$ unmittelbar nach der Electrolyse etwa doppelt so gross war, als bei Benutzung einer Nickelplatte, und dann anfänglich schneller, später langsamer abnahm.

Die Abscheidung von Wasserstoff an Stelle des Metalles wird, wie bekannt, durch freie Säure begünstigt. Es mussten also möglichst neutrale oder alkalisch reagirende Lösungen benutzt werden.

Schliesslich gelang es mir indess, einige Lösungen aufzufinden, welche sich für die anzustellenden Versuche gut eigneten. Es waren dies besonders neutrale Zink- und Cadmiumsulfatlösungen. Bei denselben war aus der länger andauernden, fast vollständigen Constanz der electromotorischen Kraft zu schliessen, dass die Wasserstoffpolarisation entweder nicht vorhanden war oder doch nur einen unbedeutenden Einfluss ausübte. Bei Kupferniederschlägen ist wahrscheinlich die Wasserstoffabscheidung nicht vollständig vermieden. Doch liessen sich auch diese noch für die Zwecke dieser Untersuchung verwenden.

Zur genaueren Berechnung der oben charakterisirten Grenzwerte musste ein etwas anderes Verfahren benutzt werden, als ich ursprünglich beabsichtigt hatte. Man erhält zwar bei stärkeren Niederschlägen ein Element: Metall|Flüssigkeit Platin, dessen electromotorische Kraft derjenigen gleich ist, welche beim Eintauchen einer Platte des entsprechenden Metalles sich ergibt. Auch bleibt die electromotorische Kraft längere Zeit nahezu constant. Geht man aber

zu immer geringeren Niederschlägen über, so kommt man an einen Punkt, wo unmittelbar nach Beendigung der Electrolyse die electromotorische Kraft so schnell abnimmt, dass man dieselbe nicht mehr mit Sicherheit beobachten kann.

Dies kann nur davon herrühren, dass der dünne Metallüberzug sich freiwillig wieder auflöst, sodass der Ueberzug der Platinplatte bald zum grössten Theil wieder verschwindet. Dass dies wirklich der Fall ist, davon habe ich mich mehrfach auch bei stärkeren Niederschlägen überzeugt, welche nach Beendigung der Electrolyse längere Zeit in der Flüssigkeit sich selbst überlassen wurden. Dieselben waren dann vollständig verschwunden. Niederschläge, welche dem Grenzwertb ziemlich nahe, aber doch noch grösser waren, als derselbe, zeigten folgendes eigenthümliche Verhalten. Zuerst blieb die electromotorische Kraft einige Zeit fast vollständig constant. Dann erfolgte ein schneller und bedeutender Abfall derselben bis zu einem kleinen Bruchtheil des ursprünglichen Werthes; schliesslich wurde die Abnahme wieder langsam. Bald stellte sich heraus, dass die Zeit von der Beendigung der Electrolyse bis zum Beginn des Abfalles hauptsächlich von der ursprünglichen Menge des Niederschlages abhing. Hieraus ergab sich die Möglichkeit, den gesuchten Grenzwertb durch Combination mehrerer Beobachtungsreihen zu berechnen, bei welchen die Niederschläge über demselben lagen.

Die oben beschriebene Auflösung der niedergeschlagenen Schicht bedingt eine Abnahme der Dicke derselben. Solange als letztere oberhalb des Grenzwertbes liegt, bleibt die electromotorische Kraft constant. Ist derselbe erreicht, so tritt eine Abnahme ein, welche wahrscheinlich der Mitwirkung der Molecularkräfte des Platins zuzuschreiben ist. Es kam nun darauf an, eine Beziehung zwischen der ursprünglichen Niederschlagsmenge und der Zeit bis zum Beginn des Abfalles zu ermitteln. Hierzu dienen die folgenden Betrachtungen.

3.

Bei Beendigung der Electrolyse mag auf der Platinplatte die Metallmenge a ausgeschieden sein. Dieselbe nimmt von

diesem Zeitpunkt an ab und soll nach Verlauf der Zeit t mit x bezeichnet werden. Dann ist:

$$x = a \cdot f(t).$$

Bei dem Beginn des schnellen Abfalles der electromotorischen Kraft sei dieselbe auf den Werth ξ herabgesunken. Die entsprechende Zeit sei ϑ . Dann ist:

$$\xi = a f(\vartheta).$$

Waren mehrere Versuche mit verschiedenen Anfangsmengen a_1, a_2 etc. angestellt und die entsprechenden Zeiten $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3$ etc. beobachtet worden, so ist:

$$\xi = a_1 f(\vartheta_1) = a_2 f(\vartheta_2) = \dots$$

Es kam nun darauf an, die Function f zu ermitteln.

Nachdem ich anfänglich eine Exponentialfunction von der Form e^{-xt} benutzt hatte, um die Abnahme darzustellen, — eine Function, welche dem Umstande Rechnung trägt, dass eine chemische Auflösung und eine darauf folgende Diffusion der gelösten Substanz erfolgt —, fand ich später, dass die Grössen a und die entsprechenden Zeiten ϑ innerhalb gewisser Grenzen der einfachen Beziehung:

$$a = A + B\vartheta$$

genügten.

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass A der gesuchte Grenzwert selbst ist, d. h. diejenige Menge des niedergeschlagenen Metalles angibt, bei welcher unmittelbar nach Beendigung der Electrolyse der Abfall der electromotorischen Kraft beginnt. Hiernach ist:

$$f(\vartheta) = \frac{\text{Const.}}{A + B\vartheta}, \quad \text{und allgemein:} \quad x = \frac{\text{Const. } a}{A + Bt}.$$

Da aber für $t = 0$, $x = 0$ sein sollte, so ist:

$$x = \frac{A \cdot a}{A + Bt}.$$

Zur Bestimmung der beiden Constanten A und B genügen zwei Versuchsreihen, bei welchen a_1 und a_2 , sowie ϑ_1 und ϑ_2 ermittelt werden. Gewöhnlich wurden indess drei oder vier Versuchsreihen angestellt und die beiden Grössen aus denselben nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

4.

Bevor ich zur Mittheilung der erhaltenen Resultate übergehe, schicke ich noch einige Bemerkungen über die Versuchsanordnung voraus.

Die Salzlösung befand sich in einem rechteckigen, länglichen Kasten, welcher aus Spiegelglasplatten zusammengesetzt war. In denselben tauchen drei Platinplatten, welche nahezu dem Querschnitt des Kastens gleich sind. Zwei derselben befanden sich an den beiden Enden, die dritte in der Mitte des Kastens. Auf dieser wurden die Niederschläge erzeugt. Zu dem Zweck waren zwei Platten des Metalles der Salzlösung zu beiden Seiten der mittleren Platte angebracht, welche als Anoden dienten. Sie befanden sich von derselben in einer Entfernung von 5 bis 6 cm. Durch diese Anordnung sollte bewirkt werden, dass der Niederschlag auf der mittleren Platte an allen Stellen gleiche Dicke erhält. Vollständig gelingt dies allerdings trotzdem nicht. Wird bei dieser Anordnung eine Bleiacetatlösung so zersetzt, dass auf der Platinplatte der Niederschlag von Bleisuperoxyd sich ablagert, so erkennt man aus der Bildung der Oberflächenfarben, dass derselbe an den Rändern stets etwas stärker ist, als in der Mitte. Der grössere Theil der Platte ist aber gleichmässig gefärbt.

Die beiden an den Enden des Kastens befindlichen Platten blieben von der Electrolyse unberührt. Mit diesen wurde die mittlere, mit Metall belegte Platte in Bezug auf ihre electromotorische Kraft verglichen.

Der die Electrolyse bewirkende Strom wurde von zwei Daniell'schen Elementen geliefert. In den Stromkreis desselben war ein Widerstandskasten und ein Ampèremeter von Edelman eingeschaltet, welches so eingerichtet ist, dass man tausendstel, hundertel oder zehntel Ampère ablesen kann, je nachdem man die an dem Instrument angebrachten Zweigwiderstände benutzt.

Durch eine Wippe konnte die mittlere Platinplatte zuerst in den Zersetzungskreis und dann in den Compensationskreis versetzt werden.

Zur Compensation dienten zwei Daniell'sche Elemente.

Neben denselben war stets ein Widerstand von 3000 S.-E. eingeschaltet. Der zu verändernde Zweigwiderstand bestand aus einem Widerstandskasten. Der Zweig, welcher das zu untersuchende Element und das Galvanometer enthält, hatte einen Widerstand von mehr als 10000 S.-E., welchen die beiden Galvanometerrollen mit 18000 Windungen feinen Kupferdrahtes lieferten. Durch Benutzung so grosser Widerstände wird das Entstehen stärkerer Ströme in diesem Zweige verhindert. Die Compensation gelang daher stets leicht und sicher. Auch den schnell veränderlichen electromotorischen Kräften, mit denen ich zum Theil zu thun hatte, konnte ich durch passende Veränderung des Zweigwiderstandes meist bequem folgen. Bezeichnet man denselben mit w , so ist die electromotorische Kraft des Elementes:

$$\frac{2w}{3000 + w} \text{ Daniell.}$$

Da der Widerstand der beiden Daniell zusammen noch nicht 1 S.-E. betrug, so konnte derselbe im Vergleich zu 3000 vernachlässigt werden.

Der Gang eines Versuches war hiernach stets der folgende. Zunächst wurde der die Electrolyse bewirkende Strom geschlossen, und gleichzeitig ein Chronoskop in Bewegung gesetzt. Nach Verlauf der in Aussicht genommenen Zersetzungszeit wurde die Wippe umgelegt, die entstandene electromotorische Kraft compensirt und die Compensation auch bei Abnahme derselben erhalten. Die hierbei einzuschaltenden Zweigwiderstände wurden von Minute zu Minute notirt.

Das Chronoskop war mit einer richtig gehenden Uhr verglichen worden. Eine Secunde desselben entsprach 0,96". Bei der schliesslichen Berechnung der Niederschlagsmengen aus Stromstärke und Zersetzungszeit wurde dieser Abweichung von der wahren Zeit Rechnung getragen. Ferner wurde bei jeder Versuchsreihe die eintauchende Fläche der Platinplatte bestimmt, wobei die beiden Seiten derselben in Betracht kamen.

5.

Wie schon früher bemerkt, hat sich schliesslich nur eine kleine Zahl von Salzlösungen als geeignet für die beabsich-

tigten Versuche herausgestellt. Es waren die Salze von Zink, Cadmium und Kupfer, und auch bei diesen mussten möglichst säurefreie Lösungen benutzt werden.

I. Zink.

Da Zinksulfatlösungen stets etwas sauer reagieren, so wurden die aus chemisch reinem Salz bereiteten Lösungen längere Zeit mit Zinkcarbonat digerirt und hierdurch nahezu neutral gemacht.

In einer mässig concentrirten Lösung betrug die electromotorische Kraft: Zink|Flüssigkeit|Platin: 1,13 Daniell.

Zur allgemeinen Charakterisirung des ganzen Verlaufs der electromotorischen Kraft dünner Metallschichten theile ich zunächst einige Versuche mit, bei denen die Niederschlagsmengen gross waren, und der schnelle Abfall der electromotorischen Kraft erst nach ziemlich langer Zeit erfolgte.

In dieser und in den folgenden Tabellen bedeuten:

i — Stärke des die Electrolyse bewirkenden Stromes in Ampère,

z — Wirkungszeit desselben in Secunden,

t — die seit Beendigung der Electrolyse verflossene Zeit in Minuten,

E — die entsprechende electromotorische Kraft des entstandenen Elementes in Tausendstel Daniell,

ΔE — die Abnahme derselben für eine Minute auf dieselbe Einheit bezogen.

Die electromotorischen Kräfte sind ausserdem in Fig. 1 als Functionen der Zeit in Curven, entsprechend den Reihen (1), (2), (3) dargestellt.

Man ersieht aus Tab. 1, p. 346, zunächst, dass bei allen drei Reihen die Zinkniederschläge vollständig hinreichen, um dieselbe Potentialdifferenz zwischen dem Metall und der Flüssigkeit hervorzubringen, welche man bei einer Zinkplatte gefunden haben würde. Auch bleibt die electromotorische Kraft einige Zeit nahezu constant. Dann beginnt dieselbe aber zuerst langsam, dann sehr schnell abzunehmen. Die Zeiten, bei denen dieser plötzliche Abfall beginnt (ungefähr einer electromotorischen Kraft von 1,1 bis 1,0 Daniell ent-

sprechend) sind wesentlich verschieden und betragen bei der ersten Reihe ungefähr 15', bei der zweiten 11', bei der dritten 5'. Die weitere Abnahme bis etwa 0,1 Daniell vollzieht sich bei der ersten und zweiten Reihe in 7', bei der dritten in 4'.

Tabelle 1.

$i = 0,017, z = 80''$			$i = 0,017, z = 60''$			$i = 0,017, z = 40''$		
(1) $zi = 1,36$			(2) $zi = 1,02$			(3) $zi = 0,68$		
t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE
1'	1134	—	1'	1119	—	1'	1130	—
2	1128	8,0	2	1118	1,0	2	1127	3
4	1122	3,0	3	1115	1,5	3	1123	4
6	1120	1,0	5	1114	0,5	4	1118	5
8	1119	0,5	7	1112	1,0	5	1077	41
10	1114	2,5	9	1108	2,0	6	864	213
14	1094	2,5	11	1095	6,5	7	500	364
15	1040	54,0	13	857	119,0	8	125	375
17	855	92,5	14	750	107,0	9	98	27
19	667	94,0	15	182	568,0			
20	193	474,0	16	125	57,0			
21	113	80,0	18	95	15,0			
22	101	12,0						

Offenbar sind die ersten Zeitabschnitte wesentlich abhängig von den ursprünglichen Belegungsmengen und nehmen mit der Grösse derselben ab. Doch sind diese Reihen noch nicht geeignet, den genaueren Zusammenhang zwischen den beiden Veränderlichen festzustellen. Hierzu ist es vortheilhaft, dem Grenzwert des Niederschlags so nahe zu kommen, als überhaupt möglich, d. h. die Niederschlagsmengen so klein zu wählen, dass zwar noch eine kurze Zeit die electromotorische Kraft constant bleibt, die Abnahme aber möglichst früh erfolgt.

Bei diesen Versuchen wurde eine neu bereitete Zinksulfatlösung benutzt, welche das specifische Gewicht 1,128 hatte. In der folgenden Tabelle theile ich zunächst eine vollständige Versuchsreihe, aus vier Einzelreihen bestehend, mit. Die Bezeichnungen sind dieselben, wie zuvor. Die Reihen sind in Fig. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

$i=0,020, z=24''$ (1) $zi=0,48$			$i=0,020, z=22''$ (2) $zi=0,44$			$i=0,020, z=20''$ (3) $zi=0,40$			$i=0,020, z=15''$ (4) $zi=0,30$		
t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE
1'	1094	—	1'	1101	—	1'	1103	—	1'	1078	—
2	1089	5	2	1093	8	2	1099	4	2	910	168
3	1085	4	3	1085	8	3	1071	28	3	403	507
4	1082	3	4	1041	34	4	902	169	4	303	100
5	1054	28	5	805	236	5	546	356	5	152	151
6	838	216	6	463	342	6	288	258			
7	479	369	7	305	158	7	156	132			
8	287	192	8	186	119						
9	163	124									

Wie man sieht, beginnt auch hier der schnelle Abfall ungefähr bei 1,0 Daniell. Die diesem Werth der electromotorischen Kraft entsprechenden Zeiten (ϑ) sind durch eine einfache Rechnung aus den einzelnen Reihen berechnet und in der folgenden Tabelle mit den zugehörigen Producten $zi = a$ zusammen gestellt.

Tabelle 3.

$a = 0,30$	$0,40$	$0,44$	$0,48$
$\vartheta = 1,5'$	$3,4'$	$4,2'$	$5,2'$

Wie oben auseinandergesetzt, wurden hieraus die Constanten A und B der Formel:

$$a = A + B\vartheta$$

ermittelt. Es ergab sich:

$$A = 0,2291, \quad B = 0,0492.$$

Eine weitere Versuchsreihe, bei welcher ein schwächerer Strom ($i=0,014$) zur Electrolyse benutzt wurde, führte zu der folgenden

Tabelle 4.

$a = 0,28$	$0,35$	$0,42$	$0,49$
$\vartheta = 1,2'$	$2,2'$	$3,5'$	$4,6'$

und lieferte die Werthe:

$$A = 0,2105, \quad B = 0,0608.$$

Als dieselbe Zinklösung verdünnt worden war, sodass sie nur noch das spezifische Gewicht 1,064 zeigte, stieg die electromotorische Kraft auf 1,16, während die schnelle Ab-

nahme derselben schon bei 1,1 Daniell eintrat. Sonst verliefen die Reihen ganz analog den früheren. Die erste gab die folgenden Werthsysteme.

Tabelle 5.

$a = 0,32$	0,40	0,44	0,50
$\vartheta = 1,7'$	2,7'	3,2'	4,4'

Hieraus:

$$A = 0,2149, \quad B = 0,0667.$$

Aus einer zweiten Reihe folgte:

Tabelle 6.

$a = 0,30$	0,33	0,45	0,54
$\vartheta = 1,3'$	1,6'	2,8'	4,0'

$$A = 0,1878, \quad B = 0,0898.$$

Die Werthe von A stimmen bei den ersten drei Versuchsreihen fast vollständig überein, und auch der etwas kleinere letzte Werth weicht nicht allzusehr davon ab. Die Grössen B , welche die Geschwindigkeit bedingen, mit der die Zinkschicht abnimmt, hängen jedenfalls von manchen zufälligen Umständen, z. B. von den von der Lösung absorbirten Luftmengen, ab. Sie können sich daher von einer Versuchsreihe zur anderen verändert haben. Auch hat, wie schon bemerkt, die Concentration der Lösung Einfluss auf dieselben.

Die gefundenen Grössen A (zunächst in Ampère-Secunden gegeben) können weiter dazu dienen, die Grenzwerte des Zinkniederschlags zu ermitteln. Ich ziehe indess vor, zunächst in gleicher Weise die Versuche mit Niederschlägen von Cadmium und Kupfer mitzuthemen und dann die Resultate der weiteren Umrechnung zu besprechen.

II. Cadmium.

Bei den Versuchen mit Cadmiumniederschlägen wurde eine Lösung von chemisch reinem Cadmiumsulfat angewandt. Die electromotorische Kraft: Cadmium | Flüssigkeit | Platin beträgt ungefähr 1 Daniell. Sie hängt von der Concentration der Lösung ab und ist bei grösserer Verdünnung etwas

kleiner. Die electromotorische Kraft des Elements mit dünner Cadmiumschicht ist zuerst fast vollständig constant. Der Abfall derselben tritt dann plötzlich ein und verläuft noch schneller, wie bei dem Zink, sodass der Beginn desselben genau zu beobachten ist. Ich theile zunächst wieder einige Versuchsreihen mit, bei denen die Niederschlagsmenge verhältnissmässig gross, die Zeitdauer bis zum Beginn des Abfalls ziemlich lang war (vgl. Fig. 3).

Tabelle 7.

$i = 0,009, \quad z = 50''$			$i = 0,009, \quad z = 40''$			$i = 0,009, \quad z = 30''$		
(1)	$zi = 0,45$		(2)	$zi = 0,36$		(3)	$zi = 0,27$	
t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE
1'	1015	—	1'	1010	—	1'	1005	—
3	1015	0	3	1008	0,7	3	1002	1,5
6	1013	0,7	6	1005	1,0	4	421	581
7	1012	1,0	7	800	205	5	214	207
8	1010	2,0	8	333	467	6	142	72
9	909	111	9	235	98	7	89	53
11	235	337	10	165	70			
12	165	70						
13	125	40						

Diese Reihen zeigen, dass die Zeiten bis zum beginnenden Abfall wiederum wesentlich durch die Ladungsmengen bedingt werden. Die Producte, Stromstärke - Zersetzungszeit, konnten hier erheblich kleiner gewählt werden, als beim Zink.

Zur Berechnung der Grenzwerte dienten Beobachtungen mit geringeren Niederschlägen. Die folgende Tabelle gibt eine vollständige Beobachtungsreihe.

Wie oben bemerkt, konnte der Zeitpunkt des Abfalls direct beobachtet werden. Derselbe gab sich dadurch zu erkennen, dass die bisher ganz ruhige Magnetnadel plötzlich nach derjenigen Seite schnell zu wandern begann, welche einer Abnahme der electromotorischen Kraft des Elements entsprach. Die entsprechenden Zeiten sind in der folgenden Tabelle besonders aufgeführt und unterstrichen. (vgl. Fig. 4.)

Tabelle 8.

$i = 0,01, \quad z = 25''$			$i = 0,01, \quad z = 20''$			$i = 0,01, \quad z = 15''$		
(1)	$zi = 0,25$		(2)	$zi = 0,20$		(3)	$zi = 0,15$	
t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE
1'	930	—	1'	938	—	1'	925	—
2	931	-1	2	938	0	1,5'	—	—
3	932	-1	3	938	0	2	650	275
4	932	0	3,1'	—	—	3	230	420
4,6'	—	—	4	271	667	4	149	81
6	325	303	5	222	49			
7	226	99	6	186	36			
8	173	53	7	164	22			

Die mitgetheilte Reihe war mit einer Lösung vom specifischen Gewicht 1,138 angestellt worden. Die zur weiteren Berechnung verwandten Werthe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 9.

$$\begin{aligned} a &= 0,15 & 0,20 & 0,25 \\ \vartheta &= 1,5' & 3,1' & 4,6' \end{aligned}$$

Aus denselben erhält man:

$$A = 0,1011, \quad B = 0,0322.$$

Eine weitere Reihe mit derselben Lösung, aber mit einer anderen Stromintensität ($i = 0,007$) lieferte:

Tabelle 10.

$$\begin{aligned} a &= 0,14 & 0,21 & 0,28 \\ \vartheta &= 1,4' & 3,2' & 4,9' \end{aligned}$$

$$A = 0,0828, \quad B = 0,040.$$

Bei einer dritten Reihe wurde eine verdünntere Lösung (specifisches Gewicht 1,059) angewandt, während $i = 0,010$ war.

Tabelle 11.

$$\begin{aligned} a &= 0,16 & 0,20 & 0,25 & 0,30 \\ \vartheta &= 1,2' & 1,9' & 2,6' & 3,6' \end{aligned}$$

$$A = 0,0899, \quad B = 0,0593.$$

III. Kupfer.

Nicht ganz so geeignet für die vorliegenden Versuche sind die Niederschläge des Kupfers. Eine Lösung von reinem

Kupfersulfat reagirt stets sauer. Niederschläge aus derselben gaben eine electromotorische Kraft, welche unmittelbar nach Beendigung der Electrolyse ziemlich schnell und gleichmässig abnahm, sodass ein unvollständiger Kupferüberzug der Platinplatte angenommen werden muss. Brauchbarer erwies sich dagegen eine in der Galvanoplastik verwendete Lösung, bestehend aus Kupfersulfat, weinsaurem Natron-Kali mit überschüssigem Natron. Wurde aus dieser ein dünner Kupferniederschlag hergestellt, so nahm die electromotorische Kraft zwar stets langsam ab, die Abnahmegeschwindigkeit erreicht aber ein Maximum und wird von da aber wieder langsamer. Ich halte es für wahrscheinlich, dass stets mit dem Kupfer etwas Wasserstoff ausgeschieden wird, sodass man zuerst die abnehmende Wasserstoffpolarisation beobachtet, und dann erst die Lösung der Kupferschicht beginnt.

Die folgende Tabelle gibt zunächst einen Ueberblick dieser Erscheinung bei grösseren Niederschlägen. Die electromotorische Kraft Platin|Flüssigkeit|Kupfer betrug 0,165 Daniell. (Vgl. Fig. 5).

Tabelle 12.

$i = 0,0021, z = 100''$			$i = 0,0021, z = 80''$			$i = 0,0021, z = 60''$		
(1)	$zi = 0,210$		(2)	$zi = 0,168$		(3)	$zi = 0,126$	
t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE
1'	168	—	1'	165	—	1'	154	—
2	164	4,0	2	160	5	2	149	5
4	157	3,5	3	155	5	3	145	4
6	154	1,5	4	153	2	4	133	12
8	150	2,0	5	151	2	5	95	38
10	147	1,5	6	147	4	6	71	24
12	143	2,0	7	145	2	7	56	15
14	131	6,0	8	135	10	8	49	7
15	107	24,0	9	106	29	9	39	10
16	80	27,0	10	80	26	10	33	6
17	62	18,0	11	63	17			
18	56	6,0	12	51	12			
19	47	9,0	13	46	5			
20	39	8,0	14	40	6			

Die Berechnung eines Grenzwertes der Kupfermenge habe ich auch hier wieder mit Benutzung kleinerer Nieder-

schlagsmengen ausgeführt. Die Beobachtungsreihe (vergl. Fig. 6) gibt:

Tabelle 13.

$i = 0,003, z = 40''$			$i = 0,003, z = 35'$			$i = 0,003, z = 30''$		
(1) $zi = 0,120$			(2) $zi = 0,105$			(3) $zi = 0,090$		
t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE
1'	176	—	1'	172	—	1'	161	—
2	163	13	2	158	14	2	126	35
3	154	9	3	133	25	3	89	37
4	131	23	4	97	36	4	71	18
5	99	32	5	76	21	5	60	11
6	81	18	6	65	11			
7	69	12	7	56	9			
8	57	12						

Nimmt man hiernach als Grenzwert des schnelleren Abfalls die electromotorische Kraft von 0,15 Daniell an, so erhält man die folgende Zusammenstellung:

Tabelle 14.

$$a = 0,09 \quad 0,105 \quad 0,120$$

$$\vartheta = 1,3' \quad 2,3' \quad 3,2'$$

und hieraus wie früher berechnet:

$$A = 0,0692, \quad B = 0,0158.$$

Weitere Versuche mit einer etwas verdünnteren Lösung gaben:

Tabelle 15.

$$a = 0,09 \quad 0,105 \quad 0,120$$

$$\vartheta = 1,0' \quad 2,0' \quad 2,8'$$

$$A = 0,0729, \quad B = 0,0166.$$

6.

Zur schliesslichen Berechnung der Grenzmengen von Metall, welche mindestens auf 1 qcm einer Platinplatte niedergeschlagen sein müssen, um dieselbe electromotorisch in eine Platte eines anderen Metalls zu verwandeln, bin ich von der Angabe von F. und W. Kohlrausch¹⁾ ausgegangen, dass ein Strom von 1 Ampère in 1 Secunde 0,328 mg Kupfer

1) F. u. W. Kohlrausch, Wied. Ann. 27. p. 59. 1886.

abscheidet. Die Flächen, auf welchen der Niederschlag erfolgte, waren bei jeder Versuchsreihe besonders bestimmt worden und lagen zwischen 34 und 38 qcm. Dass ausserdem noch eine Correction für die Zeitbeobachtung mit Hilfe des Chronoskops anzubringen war, wurde schon früher bemerkt.

In der folgenden Tabelle sind die aus den einzelnen Reihen sich ergebenden Grenzmengen für 19 cm zu der Columnne *M* zusammengestellt, während unter *D* die entsprechenden Dicken der Schicht zu verstehen sind, berechnet unter der Annahme, dass das specifische Gewicht des Metalls dasselbe ist, wie bei dickeren Schichten.

Tabelle 16.

Nr.	<i>M</i> mg	<i>D</i> mm	Nr.	<i>M</i> mg	<i>D</i> mm
Zink			Cadmium		
1	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$2,73 \cdot 10^{-6}$	1	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{-6}$
2	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$2,51 \cdot 10^{-6}$	2	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-6}$
3	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^{-6}$	3	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-6}$
4	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$2,32 \cdot 10^{-6}$	Kupfer		
			1	$0,61 \cdot 10^{-3}$	$0,69 \cdot 10^{-6}$
			2	$0,65 \cdot 10^{-3}$	$0,73 \cdot 10^{-6}$

Die Zahlenwerthe für jedes einzelne Metall stimmen so gut überein, wie nach der Art ihrer Ermittlung zu erwarten war. Sie zeigen, dass die Grenzdicken für Zink am grössten sind und zwischen 2 und 3, für Cadmium zwischen 1 und 2 und für Kupfer etwas unter 1 Milliontel Millimeter liegen.

Zu berücksichtigen ist dabei, dass die Versuchsbedingungen bei den einzelnen Reihen so weit wie irgend möglich verändert worden waren, besonders dass die Stärke des die Electrolyse bewirkenden Stromes oder die Concentration der Lösung bei jeder Reihe andere Werthe haben.

Vergleicht man mit der Zahlenreihe *M* diejenigen Wasserstoffmengen, welche die Flächeneinheit eines Metalles bedecken müssen, um noch eine merkliche Polarisation hervor-

zubringen, so sind dieselben nach meinen früheren Versuchen¹⁾ erheblich kleiner, als die oben angegebenen Metallmengen. Berechnet man dagegen die Dicken der Gasschicht (unter der Annahme, dass für diese kleine Quantitäten noch die gewöhnlichen Werthe für die Dichtigkeit gültig sind), so erhält man Zahlen von derselben Grössenordnung, wie für die Metallschichten.

Wird z. B. die oben erwähnte Wasserstoffmenge von $2,8 \cdot 10^{-8}$ mg über Platinplatten von resp. $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ und 1 qcm ausgebreitet, so sind die electromotorischen Kräfte der Polarisation, wenn dieser Platte eine gleich grosse Platte mit entsprechenden Sauerstoffschichten gegenüber steht:

0,51, 0,42 und 0,36 Daniell.

Die Dicken der Wasserstoffschicht betragen dann:

12,5, 6,36 und 3,13 Milliontel Millimeter.

Aehnliche Versuche mit Nickelplatten gaben bei Schichtdicken von 6,36 bis 0,64 Milliontel Millimeter gleiche electromotorische Kräfte von 0,6 Daniell. Bei Abnahme der Dicke auf 0,31 sinkt dieselbe auf 0,56 Daniell. Hier erhalten wir also einen Grenzwert der Schichtdicke für die Gasbelegung, wie bei dünnen Metallschichten. Derselbe ist für Wasserstoff auf einer Nickelplatte ungefähr halb so gross, wie für Kupfer auf einer Platinplatte.

Als Resultat dieser Vergleichung dünner Metallbelegungen und Gasbelegungen kann man hiernach angeben, dass beide von derselben Grössenordnung sind, und dass die Grenzwerte in der Nähe von 1 Milliontel Millimeter liegen.

Sehr bemerkenswerth ist es, dass alle bisherigen Versuche, den Durchmesser der Wirkungssphäre oder kürzer den Durchmesser eines Molecüls zu berechnen, zu Werthen geführt haben, welche einige Zehntel von 1 Milliontel Millimeter betragen.²⁾ Die hierbei herangezogenen Stoffe sind meist Gase

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 21. p. 146 u. 156. 1884. Es mag hier daran erinnert werden, dass diese Versuche mit Wechselströmen ausgeführt wurden. Als wirksam wurde die in einer Halbschwingung abgeschiedene Gasmenge angesehen.

2) O. E. Meyer, Kinetische Gastheorie. p. 226 u. 230. E. Dorn, Wied. Ann. 13. p. 380. 1881.

oder Dämpfe. Da man wohl annehmen darf, dass die Molecüle von Metallen nicht kleiner sind als jene, so können wir mit Rücksicht auf die angestellten Versuche den Schluss ziehen: Eine dünne Metallbelegung verhält sich electromotorisch ebenso, wie eine dicke Platte desselben Metalles, auch wenn dieselbe nur aus einer kleinen Anzahl von übereinander liegenden Molecülschichten besteht.

7.

Den mitgetheilten Versuchen lässt sich noch eine weitere Folgerung entnehmen. Die auffallende Abnahme der electromotorischen Kraft dünner Zink- und Cadmiumschichten, wenn dieselben unterhalb der Grenzdicke liegen, lässt zwei verschiedene Erklärungen zu.

Man kann annehmen, dass nach erreichter Grenzdicke der Metallschicht plötzlich in der Abnahme derselben eine erhebliche Beschleunigung eintritt. Es können dann vielleicht einzelne Theile der Platinplatte von dem Metallüberzug frei werden und dadurch electriche Ströme entstehen, welche in kürzerer Zeit den Metallüberzug auflösen oder oxydiren, sodass die electromotorische Kraft deshalb schnell sinkt, weil die mit der Flüssigkeit in Berührung befindlichen Theile der Platinplatte immer grösser, die belegte Fläche entsprechend kleiner wird.

Es ist aber auch möglich, dass die Auflösung der Metallschicht mit der bisherigen Geschwindigkeit sich weiter vollzieht, dass aber die Dicke der Metallschicht so klein geworden ist, dass die Wirkung der Molecularkräfte des Platins durch dieselbe hindurch erfolgen kann, während die Wirkung der dünnen Metallschicht mit abnehmender Dicke immer kleiner wird.

Es dürfte schwer halten, eine definitive Entscheidung zwischen beiden Annahmen zu geben.

Von dem Standpunkte der zweiten Annahme aus kann man leicht die Dicke der Metallschicht berechnen, welche einem gewissen kleinen Bruchtheil der ursprünglichen electromotorischen Kraft entspricht.

Setzt man in der früher benutzten Formel:

$$x = \frac{Aa}{A + Bt}, \quad \frac{B}{A} = x, \quad \text{so ist:} \quad x = \frac{a}{1 + xt}.$$

Da für die einzelnen Versuchsreihen A und B berechnet worden sind, so findet man für dieselbe auch x . Entnimmt man ferner der Beobachtungsreihe diejenige Zeit t , welche einem bestimmten Werth der beobachteten electromotorischen Kraft entspricht, so kann man aus der Gleichung den zugehörigen Werth von x berechnen.

Die Werthe, welche man aus den einzelnen Reihen für ein bestimmtes Metall erhält, weichen nicht mehr voneinander ab, als die berechneten Grenzwerte A . Sie können in gleicher Weise auf Metallbelegung pro Quadratcentimeter und auf Dicken umgerechnet werden, wie diese.

Ich will mich mit der Angabe einiger Mittelwerthe begnügen.

Wenn der obere Grenzwert für Zink auf Platin, einer electromotorischen Kraft von 1,1 Daniell entsprechend, im Mittel:

$$2,54 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$$

beträgt, so entspricht einer electromotorischen Kraft von 0,3 Daniell eine Dicke der Zinkschicht von:

$$1,95 \cdot 10^{-6} \text{ mm.}$$

Die entsprechenden Werthe für Cadmium sind:

$$1,46 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad 0,96 \cdot 10^{-6},$$

erstere Dicke einer electromotorischen Kraft von ungefähr 0,9 bis 1 Daniell, letztere einer solchen von 0,2 Daniell entsprechend.

Im Sinne der von uns gemachten Annahme würden wir also finden, dass bei Entfernung von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ mm die Molecularkräfte des Platins neben denjenigen der Metallschicht in Wirksamkeit treten und bei abnehmender Wirkung der letzteren mit geringerer Dicke schon bei 1 bis $1,5 \cdot 10^{-6}$ mm die Wirkung der dünnen Metallschicht erheblich übertreffen.

Ist auch die Annahme, auf der die letzten Schlüsse beruhen, noch nicht mit Sicherheit zu beweisen, so stehen dieselben doch in Einklang mit den Vorstellungen, welche man sich bisher über die Molecularkräfte gebildet hat: keine

Wirkung oberhalb einer gewissen Grenzentfernung, schnelles Ansteigen der Wirkung unterhalb derselben.

8.

Im Anschluss an die eben mitgetheilte Experimentaluntersuchung will ich noch einige Bemerkungen über die Art und Weise hinzufügen, nach welcher die Molecularkräfte bei den hier behandelten Erscheinungen in Wirksamkeit treten.

Es handelt sich dabei offenbar um die Wirkung von Metallschichten auf nahe gelegene Flüssigkeitstheile.

Das Gesetz, nach welchem die Wirkung der Masse der Volumeneinheit des Metalles auf die Masseneinheit der Flüssigkeit von der Entfernung r abhängt, sei durch die Function $f(r)$ ausgedrückt. Es soll zunächst die Anziehung einer dünnen Metallschicht berechnet werden. Ein Volumenelement dm derselben befinde sich in B (Fig. 7). Es sei ferner: $OC = z$, $CB = \varrho$, $OA = \zeta$. Da es sich nur um die Anziehung von A senkrecht zur Schicht handelt, so ist die von dm in Betracht kommende Componente:

$$\frac{\zeta - z}{r} \cdot f(r) \cdot dm, \text{ wo: } r^2 = (\zeta - z)^2 + \varrho^2$$

gesetzt ist.

Die Wirkung des Massenringes, von welchem B ein Element, beträgt dann:

$$2\pi \frac{\zeta - z}{r} f(r) \varrho d\varrho \cdot dz.$$

Die Gesamtwirkung der Platte erhält man, dieselbe als kreisförmig vorausgesetzt, wenn man nach ϱ zwischen den Grenzen O und R , nach z von O bis d integrirt, wenn R der Radius, d die Dicke der Platte ist. Da $f(r)$ bereits für kleine Werthe von r sehr klein wird, so kann man $R = \infty$ setzen.

Die erste Integration fordert die Ausführung des Integrals:

$$\int \frac{f(r)}{r} \varrho d\varrho$$

oder mit Veränderung der Integrationsvariabeln:

$$\int f(r) dr.$$

Dieses Integral werde durch $F(r)$ bezeichnet. Für r sind die Grenzen: $\zeta - z$ und ∞ zu setzen. Für den letzten Werth kann man $F(r)$ als verschwindend klein ansehen.

Es bleibt dann der Ausdruck:

$$-2\pi(\zeta - z)F(\zeta - z)dz.$$

Setzt man noch:

$$2\pi \int F(x)x \cdot dx = q(x),$$

so ist die Gesamtwirkung der Platte auf A :

$$q(\zeta - d) - q(\zeta),$$

oder wenn man die Entfernung der nächsten Flüssigkeitstheile von der Grenzebene des Metalles mit e bezeichnet:

$$q(e) - q(d + e).$$

Bei der von mir näher verfolgten Annahme, dass unterhalb der Grenzdicke der aufgelagerten Metallschicht noch die Wirkung des Platins mit in Rechnung zu ziehen ist, hat man für letztere eine ähnliche Rechnung anzustellen. Bezeichnet man die Function, zu welcher man gelangt, wenn man an Stelle von $f(r)$ die der Molecularanziehung des Platins entsprechende Function setzt, durch ψ , so tritt zu dem oben stehenden Ausdruck noch ein Glied: $\psi(d + e)$ hinzu, wo $d + e$ die Entfernung der vorderen Grenzebene der Platinplatte von der nächsten Flüssigkeitsschicht bedeutet. Da die Platinplatte von endlicher Dicke angenommen wird, so ist ein Glied, in welchem die Entfernung von ihrer anderen Grenzfläche vorkommt, nicht hinzuzufügen.

Der Ausdruck:

$$q(e) - q(d + e) + \psi(d + e)$$

gibt die Anziehung einer dünnen, über einen anderen Körper gebreiteten Schicht bei Mitwirkung des letzteren auf eine angrenzende Flüssigkeit.

Handelt es sich dagegen um die Berechnung der electromotorischen Kraft eines Plattenpaares, so hängt dieselbe nicht hiervon allein ab, sondern es ist noch dieselbe Betrachtung für die andere Platte durchzuführen. Dieselbe gibt

noch ein weiteres Glied $\psi(e)$, welches die directe Wirkung des Platins auf die angrenzende Flüssigkeit darstellt. Demnach ist die electromotorische Kraft:

$$E = \varphi(e) - \varphi(d+e) + \psi(d+e) - \psi(e).$$

Ist $d = 0$, so ist auch $E = 0$.

Dies wäre der Fall zweier unbelegter Platinplatten. Ist d grösser als der von mir experimentell für einige Metallschichten bestimmte Grenzwert, so verschwinden die Glieder mit dem Argument $d+e$, und es ist:

$$E = \varphi(e) - \psi(e)$$

die electromotorische Kraft: Metall | Flüssigkeit | Platin.

Ueber den eigentlichen Verlauf der Functionen φ für die einzelnen Metalle kann man natürlich nur Vermuthungen aufstellen. Bemerkenswerth ist, dass die Metalle, welche eine grosse electromotorische Kraft gegen Platin zeigen, wie Zink und Cadmium, auch einen höheren Grenzwert haben, wie Kupfer, dessen electromotorische Kraft gegen Platin nur klein ist. Die Fig. 8 auf Taf. III mag ein Bild dieser Beziehungen geben. Curve *I* soll sich auf Zink und Cadmium, Curve *II* auf Kupfer, Curve *III* auf Platin beziehen.

Die Entfernung der äussersten Metallschicht von den nächsten Flüssigkeitstheilen e sei OA , die Schichtdicke: $AB = d$. Die electromotorische Kraft bei grosser Schichtdicke wird dann dargestellt:

bei Zink durch $C_1 C_3$, bei Kupfer durch $C_2 C_3$.

Die electromotorische Kraft einer dünnen Schicht auf Platin ist dagegen:

für Zink $C_1 C_3 - D_1 D_3$,

für Kupfer $C_2 C_3 - D_2 D_3$.

Jedenfalls erklärt diese Darstellung bei passendem Verlauf der Curven für die einzelnen Metalle das in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Verhalten der electromotorischen Kräfte bei abnehmender Schichtdicke vollständig.

Greifswald, im März 1887.

II. Ueber den Einfluss der Magnetisirung auf die electriche Leitungsfähigkeit der Metalle; von D. Goldhammer aus Moskau.

(Erste Mittheilung.)

(Hierzu Taf. III Fig. 9–15.)

§ 1. Die Frage über den Einfluss eines magnetischen Feldes auf die physikalischen Eigenschaften der Metalle und besonders auf die electriche Leitungsfähigkeit derselben zog schon seit lange die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich. Schon im Jahre 1856 bewies W. Thomson¹⁾ zweifellos, dass Platten von Eisen und Nickel, die in einem magnetischen Felde parallel den magnetischen Kraftlinien stehen, eine Aenderung ihres Widerstandes erleiden, und zwar nimmt Widerstand in der Richtung der magnetischen Kraftlinien zu und in der dazu senkrechten Richtung ab. Genauere Messungen gibt Thomson nicht. Seine qualitativen Ergebnisse wurden auch nur qualitativ durch Versuche von Adams²⁾ und de Lucchi³⁾ für Eisen bestätigt. Sodann bewies v. Beetz⁴⁾ die Zunahme des Widerstandes von Eisendrähren, welche man der Länge nach magnetisirt; bei transversaler Magnetisirung ergab sich in solchen Drähren keine Widerstandsänderung. — In der letzten Zeit untersuchte auch Tomlinson⁵⁾ die Drähre von Fe, Ni, Co, Bi und Stahl und fand bei allen eine Widerstandszunahme bei longitudinaler Magnetisirung. Endlich erwiesen die Untersuchungen von Righi⁶⁾, Hurion⁷⁾, Leduc⁸⁾ und v. Ettingshausen⁹⁾, dass der Widerstand von Wismuthplatten, welche

1) W. Thomson, Math. and Phys. Papers. 2. p. 307.

2) Adams, Phil. Mag. (5) 1. p. 153. 1876.

3) de Lucchi, Atti del R. Ist. ven. 8. p. 17. 1882; Beibl. 7. p. 314. 1883.

4) v. Beetz, Pogg. Ann. 128. p. 202. 1886.

5) H. Tomlinson, Proc. Roy. Soc. Lond. 33. p. 276. 1882; Phil. Trans. 1883. p. 1; Beibl. 6. p. 294. 1882 u. 7. p. 712. 1883.

6) Righi, Journ. de Phys. (2) 3. p. 355. 1884; Beibl. 8. p. 859. 1884.

7) Hurion, Compt. rend. 98. p. 1257; Beibl. 8. p. 877. 1884.

8) Leduc, Compt. rend. 98. p. 673. 1884; Beibl. 8. p. 659. u. Compt. rend. 102. p. 358. 1886; Beibl. 10. p. 242.

9) v. Ettingshausen u. Nernst, Wien. Ber. 94. Abthl. II. p. 560. 1886.

in einem starken magnetischen Felde normal zu den Kraftlinien stehen, um 12—16 Proc. zunehmen kann.

Von einigen theoretischen Betrachtungen über das Hall'sche Phänomen ausgehend, kam ich zur Vermuthung, dass alle Metalle eine Widerstandsänderung im magnetischen Felde erleiden müssten, und zwar müsste diese Aenderung am stärksten in jenen Metallen eintreten, in welchen das Hall'sche Phänomen am stärksten auftritt, d. h. in Te, Bi, Sb, Ni, Fe und Co.

Es wurde in der That in allen diesen Metallen eine Widerstandsänderung im magnetischen Felde beobachtet (Te und Sb hat bisher niemand untersucht); es wurden von mir auch andere Metalle, Ag, Au und Messing versucht; in diesen Metallen ergab sich keine messbare Widerstandsänderung.

§ 2. Schon bei Gelegenheit der Thomson'schen Versuche wurde von einigen Physikern die Meinung ausgesprochen, dass die beobachtete Widerstandsänderung durch die mechanische Deformation des Körpers, welche er unter dem Einflusse eines starken magnetischen Feldes erleidet, bedingt sei. Ein solcher Einwurf kann allerdings den bisherigen Untersuchungen gemacht werden, da die benutzten Platten, resp. Drähte wohl nie so befestigt waren, dass jede Deformation bei der Magnetisirung vermieden blieb.

Die von mir zur Untersuchung verwendeten Metallplatten wurden meistens in sehr dünnen spiegelnden Schichten electrolytisch auf platinirtem Glas niedergeschlagen; bei diesen Platten ist wohl jede mechanische Deformation durch die magnetisirenden Kräfte ausgeschlossen. Zur Herstellung von Eisen-, Nickel- und Cobaltplatten wurden die Lösungen benutzt, welche früher Hr. Prof. Kundt und andere im hiesigen physikalischen Institute zu demselben Zwecke gebraucht hatten.

Die Wismuthplatten wurden nach dem Righi'schen¹⁾ Verfahren hergestellt, d. h. durch Aufgiessen des geschmolzenen Metalles auf eine Glasplatte; die Dicke solcher Platten,

1) Righi, Journ. de Phys. (2) 3. p. 132. 1884.

nachdem dieselben mit Feilen und Schmirgelpapier bearbeitet wurden, betrug ca. 0,02—0,03 mm.

Die Tellurplatten wurden in analoger Weise hergestellt; jedoch musste wegen der geringen Leitungsfähigkeit des Tellurs die Plattendicke etwa 1—3 mm betragen.

Die Antimonplatten erhielt ich auch electrolytisch nach dem Gore'schen¹⁾ Verfahren aus einer Lösung von fünf Theilen Brechweinstein, fünf Theilen Weinsäure, zwei Theilen Salzsäure und 30 Theilen Wasser. Das Antimon schlug sich auf das platinirte Glas in matter, silbergrauer, krystallinischer Schicht nieder.

§ 3. An die in dieser Weise hergestellten geradwinkligen oder oft quadratischen Metallplatten wurden nun Messingstreifen als geradlinige Electroden (bei Tellur Platin-drähte) angelöthet; die Platten wurden parallel, resp. senkrecht zu den Kraftlinien in dem magnetischen Felde aufgestellt und konnten in demselben um eine zu den Kraftlinien senkrechte Axe gedreht werden. Der Widerstand wurde in den beiden Positionen bestimmt: wenn der die Platte durchfliessende Strom parallel, und wenn derselbe senkrecht zu den Kraftlinien war. Das magnetische Feld wurde von einem grösseren Electromagnet geliefert, auf den verschiedene Pole befestigt werden konnten. Der Electromagnet wurde so gestellt, dass er keine Wirkung auf die Galvanometernadel erzeugte.

Zur Widerstandsmessung diente die gewöhnliche Wheatstone'sche Brücke, mit einer Abänderung, die Thomson²⁾ gegeben hat. Es wurde nämlich der verschiebbare Contact auf dem Messdraht *AB* (Fig. 9) durch zwei Contacte *aa* ersetzt, welche in einer constanten gegenseitigen Entfernung von 13 mm sich befanden. Jeder von diesen Contacten wurde mit einem Ende eines anderen Messdrahtes *A'B'* verbunden; ein auf diesem verschiebbarer Contact stand durch einen Draht mit dem Galvanometer in Verbindung. Der Widerstand zwischen den beiden Contacten *aa* war 113 mal kleiner, als der Widerstand des Drahtes *A'B'* mit Zuleitungen zu *aa*;

1) Gore, Pogg. Ann. 103. p. 486. 1858.

2) W. Thomson, Math. and Phys. Papers. 2. p. 307.

eine Verschiebung des Contactes D um 1 mm entsprach daher einer Verschiebung des Contactes aa um $\frac{1}{113}$ mm. Eine solche Verschiebung gab gewöhnlich 1—4 Scalentheile Ablenkung im Galvanometer.

Mit dieser Anordnung konnte man die Widerstandsänderungen bis 0,005—0,01 Proc. des gesammten Widerstandes schätzen.

Die im Folgenden gegebenen Beobachtungen für die Widerstandsänderung sollen nur dazu dienen, den Charakter der Erscheinung in den verschiedenen Metallen zu veranschaulichen.

§ 4. Wismuth (Bi). Grosse Polschuhe (15 cm Durchmesser); Polabstand 8 cm; Strom im Electromagnet circa 3 bis 5 Amp. Die Platten parallel den magnetischen Kraftlinien; W bezeichnet den Widerstand der unmagnetisirten Platte; φ den Winkel zwischen den Kraftlinien und der Stromrichtung in der Platte; die letzte Columnne gibt das Verhältniss der Aenderung des Widerstandes bei $\varphi = 0$ zu derjenigen bei $\varphi = 90$; das Vorzeichen + bedeutet eine Widerstandszunahme; ΔW — die Widerstandsänderung.

Nr. der Platten	W S.-E.	$100 \frac{\Delta W}{W}$		
		$\varphi = 0$	$\varphi = 90$	
Bi 1	0,75	+0,09	+0,15	+0,6
Bi 2	0,13	+0,11	+0,20	+0,6
Bi 3	0,30	+0,09	+0,15	+0,6
		+0,15	+0,24	+0,6
Bi 4	0,03	+0,15	+0,23	+0,6
Bi 5	0,10	+0,15	+0,20	+0,7
		+0,04	+0,08	+0,5
Bi 7	0,05	+0,12	+0,16	+0,8

Es wurden dann die Widerstandsänderungen verglichen, wenn die Platten den Kraftlinien parallel stehen und $\varphi = 0$, und wenn sie zu denselben senkrecht sind und $\varphi = 90$.

Es ergab sich:

Nr. d. Platten	$100 \frac{\Delta W}{W}$	
	Pl. \parallel $\varphi = 0$	Pl. \perp $\varphi = 90$
Bi 1	+0,08	+0,09
Bi 2	+0,13	+0,13

Es wurden endlich die Widerstandsänderungen verglichen bei $\varphi = 90$, wenn die Platten den Kraftlinien parallel oder darauf senkrecht stehen; es wurde gefunden bei 2 cm Polabstand und 10 Amp. starken Strom für Bi 1:

$$100 \frac{\Delta W}{W} = \begin{array}{cc} \text{Pl. } \parallel & \text{Pl. } \perp \\ +2,5 & +1,2 \end{array}$$

Aus allen diesen Daten ergab sich Folgendes: es nimmt der Widerstand des Wismuths im magnetischen Felde immer zu. Die Zunahme ist beinahe dieselbe, wenn die Platte und die Stromrichtung beide den Kraftlinien parallel, oder wenn dieselben dazu normal stehen; in den Platten, die den Kraftlinien parallel liegen und zu der Stromrichtung normal, ist die Widerstandszunahme etwa 1,5mal grösser.

§ 5. Tellur (Te). Bei diesem Metall ist die Widerstandsänderung viel kleiner, als bei Wismuth; ich musste daher die Beobachtungen mit kleineren Polschuhen und kleinerem Polabstand machen.

Die Platten parallel den Kraftlinien; Strom im Electromagnet 6—8 Amp. Verschiedene Polschuhe und Polabstand 2—3,5 cm. Alle Bezeichnungen wie früher.

Nr. der Platten	W S.-E.	$100 \frac{\Delta W}{W}$		
		$\varphi = 0$	$\varphi = 90$	
Te 1	0,14	+0,018	+0,005(?)	+3 bis 4
Te 3	2,0	+0,054	+0,014	+3,9
		+0,070	+0,018	+3,9
Te 00	0,4	+0,022	+0,012	+1,9

(Te 00 ist ein kleines Tellurstäbchen.)

Es wurden nun die Platten auch bei der senkrechten Lage zu den Kraftlinien untersucht; in diesem Falle ist

natürlich $\varphi = 90$. Es wurde gefunden bei verschiedenen Feldern (Stromstärke von 6—8 Amp., Polabstand 0,5—1,5 cm.)

Nr. der Platten	W S.-E.	$100 \frac{\Delta W}{W}$	Nr. der Platten	W S.-E.	$100 \frac{\Delta W}{W}$
Te 1'	0,18	+0,25 +0,24 +0,15	Te 2	3,6	+0,02 +0,16
Te 1	0,14	+0,02 +0,03 +0,12 +0,34	Te 3	2,0	+0,04 +0,24

Aus diesen Zahlen schliessen wir Folgendes: es nimmt bei Tellur, wie bei Wismuth, der Widerstand im magnetischen Felde immer zu; am grössten ist diese Zunahme, wenn die Platte parallel den Kraftlinien und $\varphi = 0$ ist; bei $\varphi = 90$ ist die Aenderung grösser, wenn die Platte normal zu den Kraftlinien, als wenn dieselbe parallel zu ihnen ist. Das Verhältniss der longitudinalen Zunahme zu der transversalen beträgt 3—4.

§ 6. Antimon (Sb). Kleine Polschuhe; Strom im Electromagnet 7—8 Amp. Polabstand 2 cm. Die Platte parallel den Kraftlinien.

Nr. der Platten	W S.-E.	$100 \frac{\Delta W}{W}$		
		$\varphi = 0$	$\varphi = 90$	
Sb 2'	0,4	+0,025 +0,03	+0,02 +0,02	+1,25 +1,5

Die Platten senkrecht zu den Kraftlinien ($\varphi = 90$)

Nr. der Platten	W S.-E.	$100 \frac{\Delta W}{W}$	Abstand der Pole
Sb 1	0,2	+0,15 +0,16 +0,10	0,7 cm 0,7 „ 1,0 „
Sb 2	0,5	+0,02	2,0 „
Sb 2'	0,4	+0,025	2,0 „

Es lässt sich erkennen, dass der Widerstand im Antimon auch in allen drei Richtungen wächst, und es scheint, dass diese Zunahme in allen drei Fällen nahezu gleiche Werthe hat.

Eine Wismuthplatte wurde auch in Zwischenstellungen, d. h. bei $0 < \varphi < 90$ untersucht; es ergab sich dabei, dass, wenn der Winkel φ continuirlich von $\varphi = 0$ bis $\varphi = 90$ wächst, auch die Aenderung der Widerstandszunahme continuirlich vor sich geht.

§ 7. Um die gewonnenen Resultate (für den Fall, wenn die Platten parallel den Kraftlinien stehen) für Bi, Te und Sb zu veranschaulichen, wollen wir folgende geometrische Darstellung benutzen; es sei die x -Axe die Richtung der magnetischen Kraftlinien, und es habe der Winkel φ die früher erwähnte Bedeutung; wenn wir in der Richtung der Radienvectoren die Werthe des Widerstands des Metalls in dieser Richtung auftragen, so erhalten wir natürlich Kreise, falls der Körper sich nicht unter magnetischer Wirkung befindet. Im magnetischen Felde gehen diese Kreise in Ellipsen bei Bi (Fig. 10) und Te (Fig. 11) und bleiben nahezu Kreise bei Sb (Fig. 12).

Alle drei diamagnetischen Metalle zeigen also eine Widerstandszunahme in allen Stellungen.

Wir wenden uns zu den magnetischen Metallen.

§ 8. Nickel (Ni). Die Platten parallel den Kraftlinien; grosse Polschuhe im Abstände 8 cm. Strom im Electromagnet ca. 3—5 Amp. Es wurde fast immer eine remanente Widerstandsänderung beobachtet; die fünfte Columne gibt das Verhältniss der Widerstandsänderung bei $\varphi = 0$ zu derselben bei $\varphi = 90$; die letzte Columne gibt dasselbe für die remanente Aenderung. (Siehe die Tabelle auf p. 367).

Nach diesen Zahlen ist jedenfalls der Schluss berechtigt, dass bei Nickel der Widerstand in der Richtung der Kraftlinien zu- und in der dazu senkrechten Richtung abnimmt; die Abnahme ist im allgemeinen 2—5mal kleiner, als die Zunahme (in drei mit einem Stern bezeichneten Fällen ergab sich diese Abnahme 9—13mal kleiner, als die Zunahme; diese Zahlen scheinen nicht sicher zu sein).

In beiden Stellungen erscheint eine remanente Widerstandsänderung von nahezu gleichem Werthe.

Nr. d. Platten	W S.-E.	100 $\frac{\Delta W}{W}$ (total)		100 $\frac{\Delta W}{W}$ (reman.)			
		$q = 0$	$q = 90$	$q = 0$	$q = 90$		
Ni 1	2,0	+0,77	-0,20	- 3,9	—	—	—
		+0,70	-0,18	- 3,9	—	—	—
		+1,21	-0,31	- 3,9	+0,08	-0,16	-0,5
		+0,67	-0,20	- 3,6	+0,12	-0,10	-1,2
		+0,80	-0,28	- 3,6	+0,20	-0,20	-1,0
Ni 2	1,8	+0,33	-0,10	- 3,3	—	—	—
Ni 2'	3,0	+0,33	-0,10	- 3,3	+0,05	-0,05	-1,0
Ni 5	1,3	+0,19	0,0	—	—	—	—
Ni 6	1,6	+0,43	-0,08	- 5,7	+0,03	-0,03	-1,0
		+1,50	-0,11*	-13,7*	+0,08	—	—
Ni 7	4,0	+0,31	-0,03*	-10,3*	+0,04	—	—
Ni 8	1,7	+0,10	-0,03	- 3,3	—	—	—
		+1,41	—	—	—	—	—
Ni 9	37,0	+1,50	-0,25	- 6,0	+0,08	-0,09	-0,9
		+1,28	-0,14*	- 9,1*	—	—	—
		+1,50	-0,27	- 5,5	—	-0,16	—
		+0,80	-0,16	- 5,0	+0,05	-0,04	-1,2
Ni 10	3,0	+0,19	-0,09	- 2,1	+0,07	-0,07	-1,0
Ni 11	3,5	+0,37	-0,15	- 2,4	+0,10	-0,09	-1,1

Stehen die Nickelplatten normal zu den Kraftlinien, so lässt sich keine Widerstandsänderung in schwachen Feldern erkennen. Im stärkeren Felde ergab sich aber eine Widerstandsabnahme und einige Spuren einer remanenten Aenderung. Dies zeigen folgende Zahlen.

Nr. d. Platten	W S.-E.	100 $\frac{\Delta W}{W}$ (tot.)	100 $\frac{\Delta W}{W}$ (reman.)
Ni 2	3,0	-0,18	—
		-0,22	—
		-0,15	—
Ni 14	2,3	-0,53	-0,23
		-0,54	-0,20

§. 9. Cobalt (Co). Grosse Polschuhe; 8 cm Polabstand; Strom im Electromagnet ca. 3—5 Amp. Die Platten parallel den Kraftlinien; alle Bezeichnungen wie früher.

(Siehe die Tabelle p. 368).

Bei den Platten, die normal zu den Kraftlinien standen, ergab sich nur in starken Feldern eine kleine Widerstandsabnahme; so wurde gefunden:

$$100 \frac{\Delta W}{W} = \begin{array}{ccc} \text{Co 2} & \text{Co 2'} & \text{Co 1} \\ -0,08 & -0,03 & -0,012 \end{array}$$

Nr. d. Platten	W S.-E.	$100 \frac{\Delta W}{W}$ (total)			$100 \frac{\Delta W}{W}$ (reman.)		
		$\varphi = 0$	$\varphi = 90$		$\varphi = 0$	$\varphi = 90$	
Co 1	4,8	+0,13	-0,10	-1,3	+0,07	-0,08	-0,9
		+0,12	-0,10	-1,2	+0,06	-0,08	-0,8
		+0,15	-0,07	-2,1	+0,06	-0,05	-1,2
Co 1'	2,35	+0,08	-0,07	-1,1	—	—	—
		+0,18	-0,16	-1,1	+0,09	-0,10	-0,9
		+0,20	-0,07	-2,9	+0,10	-0,03	-1,7
Co 2	2,5	+0,15	-0,07	-2,1	+0,08	-0,06	-1,3
		+0,21	-0,09	-2,3	+0,12	-0,07	-1,7
		+0,33	-0,23	-1,5	+0,21	-0,18	-1,2
Co 2'	4,7	+0,20	-0,14	-1,4	+0,10	-0,10	-1,0
		+0,20	-0,16	-1,3	+0,10	-0,11	-0,9
		+0,20	-0,20	-1,0	+0,15	-0,15	-1,0
Co 3	6,8	+0,18	-0,14	-1,3	+0,11	-0,11	-1,0
		+0,18	-0,20	-0,9	+0,16	-0,16	-1,0
		+0,06	-0,07	-0,9	+0,05	-0,05	-1,0
Co 4	43,0	+0,11	-0,11	-1,0	+0,08	-0,08	-1,0

Aus allen diesen Daten folgt unmittelbar, dass die Widerstandsänderung bei der Magnetisirung im Cobalt in analoger Weise wie im Nickel vor sich geht; nur ist bei $\varphi = 0$ die Zunahme des Widerstandes viel kleiner im Cobalt, als im Nickel; die Abnahme bei $\varphi = 90$ ist im Cobalt von derselben Grössenordnung, wie im Nickel. Die Zunahme bei $\varphi = 0$ (die Platte parallel den Kraftlinien) ist im allgemeinen 1—2 mal so gross, als die Abnahme bei $\varphi = 90$. Die remanente Wirkung ist auch ganz merkbar und nahezu dieselbe in beiden Fällen; bei $\varphi = 90$ zeigt sich der grösste Theil der gesammten Widerstandsabnahme als remanente Aenderung.

§ 10. Eisen (Fe). Die Untersuchung des Eisens bot einige Schwierigkeiten dar, da die Wirkung im Eisen nur sehr klein ist (nach Thomson und anderen etwa $\frac{1}{3000}$; nur in einer Eisenplatte beobachtete Thomson die Aenderung um $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{300}$; es war das aber bei einer dicken Platte).

Bei so kleinen Aenderungen des Widerstandes spielen schon einige störende Einflüsse eine grosse Rolle, und es sind daher die Ergebnisse für das Eisen nicht so sicher, wie für die anderen Metalle. Die Resultate sind wieder in der Tabelle zusammengestellt.

Die Platten parallel den Kraftlinien; kleine Polschuhe in verschiedenem Abstände 0,5—7,0 cm; Strom im Electromagnet ca. 3—7 Amp.

Nr. d. Platten	W S.-E.	100 $\frac{\Delta W}{W}$ (total)			100 $\frac{\Delta W}{W}$ (reman.)		Abstand der Pole
		$\varphi = 0$	$\varphi = 90$		$\varphi = 0$	$\varphi = 90$	
Fe 16	20,0	—	-0,02	—	—	—	3,5 cm
Fe 17	12,4	—	-0,02	—	—	—	" "
		+0,02	—	—	—	—	5,4 "
		+0,01	-0,02	-0,5	0,0	-0,01	" "
Fe 18	4,7	+0,04	—	—	—	—	5,4 "
Fe 19	1,1	+0,02	-0,03	-0,7	0,0	-0,015	7,0 "
Fe 20	5,8	—	-0,015	—	—	—	" "
	5,0	+0,01	—	—	0,0	-0,01	0,5 "
Fe 21	3,0	+0,04	—	—	—	—	7,0 "
		—	-0,01	—	—	—	5,5 "
		+0,033	-0,04	-0,8	0,0	-0,02	3,5 "
Fe 22	1,6	+0,03	-0,02*	-1,5*	—	—	7,0 "
		+0,06	-0,02*	-3,0*	—	—	3,5 "
		+0,02	-0,02*	-1,0*	—	—	7,0 "
Fe 23	2,1	+0,02	-0,03	-0,7	0,0	-0,01	4,0 "
Fe 24	5,0	+0,02	-0,03	-0,7	0,0	-0,015	3,5 "
Fe 25	1,9	+0,03	-0,04	-0,75	0,0	-0,013	" "

In Platten, welche senkrecht zu den Kraftlinien in einem starken Magnetfelde standen, liess sich ebenfalls eine kleine Abnahme des Widerstandes bemerken; so ergab es sich:

$$100 \frac{\Delta W}{W} = \begin{array}{ccc} \text{Fe 22} & \text{Fe 23} & \text{Fe 24} \\ -0,02 & -0,03 & -0,02 \end{array}$$

Im Eisen also, analog wie im Nickel und Cobalt, nimmt der Widerstand, wenn die Platten parallel zu den Kraftlinien stehen, in der Richtung der Kraftlinien zu und in der dazu senkrechten Richtung ab; die letzte Abnahme ist aber etwa 1,5mal grösser, als die Zunahme, was mit den Beobachtungen von Thomson übereinstimmt. Im Falle einer Abnahme des Widerstandes bleibt auch eine remanente Aenderung, die etwa 0,5 der totalen beträgt.

§ 11. Es wurde die Widerstandsänderung im Nickel und Cobalt auch für die Werthe von φ zwischen 0 und 90° untersucht. Dabei ergab sich, dass die Widerstandszunahme bei $\varphi = 0$ ganz continuirlich in eine Abnahme bei

$\varphi = 90$ übergeht, sodass für einen bestimmten Werth φ der Widerstand keine Aenderung erleidet. Die Richtung, in welcher keine Widerstandsänderung stattfindet, bildet mit den Kraftlinien bei Nickel etwa 70° , bei Cobalt etwa 30 bis 50° . Zeichnen wir für die drei magnetischen Metalle Figuren, wie für die diamagnetischen, so bekommen wir Kreise, die von den Ellipsen in vier Punkten geschnitten werden (Fig. 13, 14, 15). Es nimmt also bei allen Metallen der Widerstand in der Richtung der Kraftlinien zu; in der dazu senkrechten Richtung nimmt er nur in diamagnetischen Metallen zu; in magnetischen nimmt er ab.

Zum Schlusse wiederhole ich noch einmal, dass die erwähnten Zahlen nur den allgemeinen Charakter der Erscheinung zeigen sollen. Eine genauere Untersuchung der Erscheinung und ihres Zusammenhanges mit dem Hall'schen Phänomen bildet den Zweck einer besonderen Arbeit, mit der ich mich jetzt beschäftige.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg i. E., Februar 1887.

III. *Ueber die Theorie des Hall'schen Phänomens; von D. Goldhammer aus Moskau.*

§ 1. Eine Theorie des Hall'schen Phänomens ist bisher unbekannt; nur Lorentz¹⁾ hat einen Versuch gemacht, die experimentell gefundene Thatsache mathematisch zu formuliren, nämlich dass beim Durchgange eines electrischen Stromes durch eine Metallplatte, die in einem magnetischen Felde normal zu den Kraftlinien steht, eine electromotorische

1) H. A. Lorentz, Vers. en Meded. d. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam. 19. p. 217. 1883; Arch. Néerl. 19. p. 123. 1884; Beibl. 8. p. 869 u. f. 1884.

Kraft in der dem Hauptstrome senkrechten Richtung hervortritt; diese electromotorische Kraft kann einen constanten Strom geben (falls die Plattenränder leitend untereinander verbunden sind), dessen Stärke derselben des Hauptstromes proportional ist.

Es stehe eine dünne Metallplatte im magnetischen Felde normal zu den Kraftlinien; durch dieselbe gehe ein electrischer Strom mit den Dichtigkeitscomponenten (auf willkürliche Axen x, y, z bezogen) u, v, w ; bezeichnen wir mit κ die specifische Leitungsfähigkeit des Metalles, mit p das Potential in einem Plattenpunkte x, y, z und mit h einen unbekannten Factor, eine unbekannte Function der Intensität des magnetischen Feldes.

Die Bewegungsgleichungen der Electricität in der Platte, wenn dieselbe ausserhalb des magnetischen Feldes ist, lauten wie bekannt:

$$u = -\kappa \frac{\partial p}{\partial x}, \quad v = -\kappa \frac{\partial p}{\partial y}, \quad w = -\kappa \frac{\partial p}{\partial z},$$

und:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = 0.$$

Wenn aber die Platte sich in einem magnetischen Felde befindet, dessen Kraftlinien mit der Richtung der z -Axe zusammenfallen, so schreibt Lorentz die Bewegungsgleichungen in der Form:

$$u = -\kappa \frac{\partial p}{\partial x} - hv, \quad v = -\kappa \frac{\partial p}{\partial y} + hu, \quad w = -\kappa \frac{\partial p}{\partial z},$$

und:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = 0.$$

Im Falle einer rechtwinkligen Platte mit in der Richtung der y -Axe (der Breite der Platte) liegenden geradlinigen Electroden fliesst der ganze Strom in der x -Axe (d. h. der Länge der Platte nach); wir haben folglich $v = 0$. Da ferner die Platte sehr dünn ist, so ist auch $w = 0$. Nach der Integration¹⁾ der Bewegungsgleichungen findet man leicht, dass die auf den Rändern der Platte, normal zu der Rich-

1) Boltzmann, Wien. Anz. 1886. Nr. 10. p. 77 u. 13. p. 113.

tung des Hauptstromes auftretende electromotorische Kraft beträgt:

$$\varepsilon = \frac{hJ}{\pi \delta},$$

worin J die Stärke des Hauptstromes, δ die Plattendicke bedeuten.

Hall hat gefunden, dass diese electromotorische Kraft sich durch die Formel:

$$\varepsilon = R \frac{MJ}{\delta}$$

bestimmen lässt, worin R die sogenannte „rotatory power“ des Metalles, M die Intensität des magnetischen Feldes bedeuten. Daraus schliesst man, dass:

$$h = RM\alpha.$$

Boltzmann¹⁾ hat die Gleichungen von Lorentz auf einige specielle Fälle angewandt und daraus mehrere interessante Folgerungen abgeleitet, die bald durch die Versuche von v. Ettingshausen²⁾ experimentell bestätigt wurden.

§ 2. Der beschriebenen mathematischen Formulirung des Hall'schen Phänomens kann jedoch ein Einwurf gemacht werden: dieselbe setzt nämlich voraus, dass die electriche Leitungsfähigkeit der Metalle sich im magnetischen Felde nicht ändert; es ist aber das in Wirklichkeit nicht der Fall.

Die Untersuchungen von Righi³⁾, Leduc⁴⁾ und v. Ettingshausen haben erwiesen, dass der Widerstand von Wismuthplatten, welche in einem starken magnetischen Felde normal zu den Kraftlinien stehen, um 12—16 Proc. zunehmen kann. Es gibt keinen Grund, zu glauben, dass diese Erscheinung nur eine Eigenthümlichkeit des Wismuths bildet: in der That habe ich eine solche Aenderung (obgleich nicht so stark) auch in Nickel, Cobalt, Eisen, Tellur und Antimon⁵⁾ beobachtet. Man kann daher diese Widerstandsänderung.

1) Boltzmann, Wien. Anz. 1886. Nr. 10 u. 13.

2) v. Ettingshausen u. Nernst, Wien. Ber. 94. Abthl. II. p. 560. 1886.

3) Righi, l. c. p. 360.

4) Leduc, l. c. p. 360.

5) Goldhammer, Wied. Ann. 31. p. 360. 1887.

die gleichzeitig mit dem Hall'schen Phänomen erscheint, bei der Erklärung des letzten nicht ausser Acht lassen.

Die Versuche von Thomson¹⁾, Adams²⁾, de Lucchi³⁾ über Eisen- und Nickelplatten, sowie auch die Versuche von v. Beetz⁴⁾ über Eisendrähte und von Tomlinson⁵⁾ über Drähte von Eisen, Cobalt, Nickel, Wismuth und Stahl ergaben ferner, dass eine Widerstandsänderung im magnetischen Felde auch dann stattfindet, wenn die Metallplatte, resp. der Draht parallel den magnetischen Kraftlinien liegt. Bei Nickel- und Eisenplatten nimmt der Widerstand in der Richtung der Kraftlinien zu und in der dazu senkrechten Richtung ab. Diese Erscheinung habe ich auch in Cobaltplatten beobachtet und in etwas anderer Form bei Wismuth, Tellur und Antimon: nämlich bei den drei letzten Metallen wächst der Widerstand auch in der den Kraftlinien senkrechten Richtung.

Aus dem Gesagten ist klar, dass man das Hall'sche Phänomen von der ganzen Reihe der Erscheinungen, die sich in Metallen im magnetischen Felde beobachten lassen, nicht absondern kann. Es entsteht die Nothwendigkeit, wenn auch keine rationelle Theorie dieser Erscheinungen, so mindestens eine rationelle Formulirung von allem zu geben, was durch die Erfahrung entdeckt ist.

Das bildet den Zweck der gegenwärtigen Arbeit.

§ 3. Wir haben oben gesehen, dass die Lorentz'sche Arbeit jeder Hypothese entbehrt; er verweist direct auf eine experimentell gefundene Erscheinung, das Auftreten einer gewissen electromotorischen Kraft, und führt dieselbe als ein besonderes Glied in die Bewegungsgleichungen der Electri-

1) W. Thomson, Math. and Phys. Papers. 2. p. 307.

2) Adams, Proc. Roy. Soc. Lond. 23. p. 533. 1875 u. Phil. Mag.

(5) 1. p. 153. 1876.

3) de Lucchi, Atti del R. Ist. ven. 8. p. 17. 1882 u. Beibl. 7. p. 314. 1883.

4) v. Beetz, Pogg. Ann. 128. p. 202. 1866.

5) Tomlinson, Proc. Roy. Soc. Lond. 33. p. 276. 1882. u. Beibl. 6. p. 294. 1882 u. 7. p. 712. 1883.

cität ein. Er gibt seinen eigenen Worten nach nur eine „mathematische Beschreibung“ des erwähnten Phänomens.¹⁾

Es wird nicht ohne Interesse sein, einen Schritt weiter zu machen; wir wollen versuchen, eine Aenderung der physikalischen Eigenschaften der Metalle beim Magnetisiren vorzusetzen.

Eine ganz natürliche Hypothese in diesem Falle wird darin bestehen, dass man annimmt, im magnetischen Felde werden die isotropen Metalle äolotrop.

Wie wir das bald sehen werden, genügt die genannte Hypothese nicht nur dazu, um die Widerstandsänderung im magnetischen Felde zu erklären, sondern dieselbe führt direct auf dem theoretischen Wege zur Ableitung des Hall'schen Phänomens.²⁾

Es pflanze sich in einem äolotropen Körper ein electrischer Strom fort, dessen Dichtigkeitscomponenten in den Richtungen der zunächst beliebig gewählten Coordinatenachsen x, y, z — u, v, w seien; bezeichnen wir durch p den Werth des Potentials im Punkte x, y, z und durch κ mit betreffenden Indicen die neun Widerstandscoefficienten des Mediums.

Die Bewegungsgleichungen der Electricität in diesem äolotropen Körper lauten³⁾:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\kappa_{11}u - \kappa_{12}v - \kappa_{13}w, \quad \frac{\partial p}{\partial y} = -\kappa_{21}u - \kappa_{22}v - \kappa_{23}w,$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\kappa_{31}u - \kappa_{32}v - \kappa_{33}w,$$

und die sogenannte Continuitätsgleichung ist:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

1) Lorentz, l. c. p. 129.

2) Eine Andeutung auf diese Idee, oder richtiger ein Hinweis darauf, dass der Maxwell'sche „rotatory coefficient“ in den Bewegungsgleichungen der Electricität im äolotropen Körper zur Erklärung des Hall'schen Phänomens dienen könnte, wurde schon im Jahre 1880 von Hopkinson in einer kleinen Notiz (Phil. Mag. (5) 10. p. 430. 1880) gemacht, einer ausführlichen Bearbeitung aber wurde bisher diese Idee noch nicht unterworfen.

3) Maxwell, Treatise on Electr. and Magn. 1. p. 345 f.

Wir setzen nun:

$$\kappa_{12} = \kappa_3 - \lambda_3, \quad \kappa_{13} = \kappa_2 - \lambda_2, \quad \kappa_{23} = \kappa_1 - \lambda_1,$$

$$\kappa_{21} = \kappa_3 + \lambda_3, \quad \kappa_{31} = \kappa_2 + \lambda_2, \quad \kappa_{32} = \kappa_1 + \lambda_1$$

und bemerken, dass ein äolotroper Körper immer drei untereinander senkrechte Richtungen hat, welche die Eigenschaft besitzen, dass im Falle einer Electricitätsbewegung, die auf diese „Hauptaxen des Widerstandes“ bezogen ist:

$$\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa_3 = 0 \text{ ist.}$$

Wir wollen die genannten Hauptaxen als Coordinatenaxen x, y, z nehmen; dann lauten die Bewegungsgleichungen:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\kappa_{11}u + \lambda_3v + \lambda_2w, \quad \frac{\partial p}{\partial y} = -\lambda_3u - \kappa_{22}v + \lambda_1w,$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\lambda_2u - \lambda_1v - \kappa_{33}w,$$

und:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

§ 4. Betrachten wir eine sehr dünne (Dicke δ) rechtwinklige Metallplatte, deren Ebene mit der xy -Ebene zusammenfällt; es liege die Länge der Platte (l) in der Richtung der x -Axe, die Breite (b) in der der y -Axe, und versehen wir die Ränder unserer Platte mit dicken, prismatischen, geradlinigen Electroden in der Richtung der y -Axe. Dann fliesst der ganze Strom nur in der x -Axe, also ist $v = 0$ und $w = 0$; es seien ferner die magnetischen Kraftlinien nach der z -Axe gerichtet. Dann lassen sich die Bewegungsgleichungen der Electricität in der Platte in folgender Form schreiben:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\kappa_1u, \quad \frac{\partial p}{\partial y} = -\lambda_3u, \quad \frac{\partial p}{\partial z} = -\lambda_2u, \quad \frac{\partial u}{\partial x} = 0,$$

worin:

$$\kappa_1 = \kappa_{11} = \kappa_{22}, \quad \kappa_{33} = \kappa_3$$

zu setzen ist, da in einem regelmässigen magnetischen Felde alles gegen die Verbindungslinie der Pole symmetrisch ist.

Ausserhalb eines magnetischen Feldes lauten die Bewegungsgleichungen:

$$u = -\frac{1}{x_0} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad 0 = \frac{\partial p}{\partial y}, \quad 0 = \frac{\partial p}{\partial z}, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0.$$

Durch die magnetische Wirkung ändert sich also x_0 , resp. in x_1 und x_3 , und ausserdem erscheinen in den Gleichungen noch die Coëfficienten $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$.

Da x_1 und x_3 Vektoren sind, und $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ mit denselben von gleicher Dimension und auch Widerstandscoefficienten sind, so können wir analog wie Maxwell¹⁾ $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ als Componenten in der Richtung der Axen x, y, z eines Vectors λ betrachten, dessen Grösse:

$$\lambda^2 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$$

ist, und dessen Richtung von der Coordinatenwahl unabhängig und im Medium fixirt ist. Diese Richtung werden wir später etwas näher bestimmen.

Aus den oben geschriebenen Gleichungen finden wir leicht:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\lambda_3}{x_1} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\lambda_2}{x_1} \frac{\partial p}{\partial x}; \quad \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0.$$

Integriren wir die letzte Gleichung nach x , und bezeichnen wir durch $\varphi(y, z)$ eine willkürliche Integrationsfunction, so haben wir:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \varphi(y, z), \quad \text{woraus:} \quad p = x \varphi(y, z) + \psi(y, z),$$

worin $\psi(y, z)$ noch eine willkürliche Function bedeutet.

Es seien die Potentiale auf den Electroden resp. p_0 und p_1 ; dann ist:

$$p = -\frac{p_1 - p_0}{l} x + \psi(y, z), \quad \varphi(y, z) = -\frac{p_1 - p_0}{l} = \text{Const.}$$

Ferner haben wir:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{\lambda_3}{x_1} \varphi(y, z)$$

1) Maxwell, Treatise on Electr. and Magn. 1. p. 349

$$\text{und:} \quad \psi(y, z) = -\frac{\lambda_2}{x_1} \frac{p_1 - p_0}{l} y + \Phi(z),$$

worin $\Phi(z)$ die dritte Integrationsfunction bedeutet.

Endlich finden wir:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\partial \Phi}{\partial z} = -\frac{\lambda_2}{x_1} \frac{p_1 - p_0}{l} \quad \text{und:}$$

$$p = -\frac{p_1 - p_0}{l} x - \frac{\lambda_2}{x_1} \frac{p_1 - p_0}{l} y - \frac{\lambda_2}{x_1} \frac{p_1 - p_0}{l} z + \text{Const.}$$

Daraus schliessen wir Folgendes: wird eine isotrope Metallplatte, durch welche ein electricischer Strom in der x -Axe fliesst, in ein magnetisches Feld, normal zu den Kraftlinien gebracht, so treten in derselben in der Richtung der y -, resp. z -Axe statische electricische Ladungen, electromotorische Kräfte auf. Sind die betreffenden Plattenränder untereinander leitend verbunden, so fliesst in dieser secundären Kette ein electricischer Strom. Ein solcher Strom in der Richtung der y -Axe ist der sogenannte Hall'sche Strom.

§ 5. Unsere Gleichung gibt noch einen solchen Strom, und zwar in der Richtung der z -Axe; es ist leicht zu zeigen, dass dieser Strom oder die ihm entsprechende electromotorische Kraft in der That gar nicht existiren kann.

In seiner oben citirten Arbeit hat Lorentz¹⁾ folgendes Theorem festgestellt: „Viele, wenn nicht alle Naturkräfte sind derart, dass, wenn dieselben in einem Systeme materieller Punkte wirksam sind, nach einer plötzlichen Umkehrung aller Bewegungsrichtungen die nämlichen Bewegungen wie zuvor mit den gleichen Geschwindigkeiten, aber alle in umgekehrter Richtung vor sich gehen können. Den electrostatischen und electrodynamischen Erscheinungen gegenüber bewährt sich dieser Satz, wenn man einen electrostatischen Zustand als einen wirklichen Zustand der Ruhe auffasst, einen electricischen Strom aber als eine Bewegung, bei deren Umkehrung auch der Strom die Richtung wechselt.“

1) Lorentz, Arch. Néerl. 19. p. 126. 1884; auch Beibl. 8. p. 870. 1884.

Dieses Theorem wollen wir dazu benutzen, um zu beweisen, dass keine electromotorische Kraft in der Richtung der z -Axe auftreten kann.

Zu dem Zwecke kehren wir plötzlich alle Bewegungsrichtungen in unserer Platte um; dann wechseln der Hauptstrom und die magnetische Polarität ihre Richtungen gleichzeitig in die entgegengesetzte, und das hat genau dieselbe Wirkung, als ob in unseren Gleichungen x durch $l-x$, z durch $\delta-z$ ersetzt würde. Dabei bleibt y unverändert; eine electrostatische Ladung in der Richtung der y -Axe wird also durch die gleichzeitige Umkehrung der Magnetpole und der Hauptstromrichtung nicht geändert, was mit der Erfahrung in vollkommenem Einklange ist. Auf demselben Grunde sollte sich die Ladung in der z -Axe (als ein wirklicher Ruhezustand) auch gar nicht ändern; die Ersetzung aber von z durch $\delta-z$ in dem Ausdrücke für p ändert die Grösse der electromotorischen Kraft in der z -Axe, was unmöglich ist. Folglich muss diese electromotorische Kraft Null sein; mit anderen Worten, es muss:

$$\lambda_2 = 0 \text{ sein.}$$

Dann wird $\partial p / \partial z = 0$, und wir haben:

$$p = -\frac{(p_1 - p_0)}{l} x - \frac{\lambda_3}{x_1} \frac{p_1 - p_0}{l} y + \text{Const.}$$

Die Hall'sche electromotorische Kraft auf den Plattenrändern (bei $x = \text{Const.}$) beträgt:

$$\varepsilon = -\frac{\lambda_3}{x_1} \frac{p_1 - p_0}{l} b,$$

oder, da die Stärke des Hauptstromes angenähert:

$$J = \frac{p_1 - p_0}{x_1 l} b \delta, \text{ so ist: } \varepsilon = -\lambda_3 \frac{J}{\delta}.$$

Setzen wir:

$$-\lambda_3 = RM,$$

worin R die Hall'sche „rotatory power“ bedeutet, so finden wir das von Hall gefundene Gesetz:

$$R = \frac{\varepsilon \delta}{J M} = \text{Const.}$$

§ 6. Leiten wir nun einen Ausdruck für u ab, so haben wir:

$$u = \frac{1}{\alpha_1} \frac{p_1 - p_0}{l}$$

in einem magnetischen Felde, und:

$$u = \frac{1}{\alpha_0} \frac{p_1 - p_0}{l}$$

ausserhalb eines solchen. Durch das Magnetisiren geht also der Plattenwiderstand von:

$$w_0 = \frac{\alpha_0 l}{b \delta} \quad \text{über in:} \quad w = \frac{\alpha_1 l}{b \delta},$$

d. h. er ändert sich im Verhältnisse:

$$w_0 : w = \alpha_0 : \alpha_1.$$

Durch das Hall'sche Phänomen selbst wird also der Plattenwiderstand gar nicht geändert. Diese Folgerung der Theorie stimmt vollständig mit der Erfahrung überein.

Der Werth von α_1 ist bei uns unbestimmt geblieben. Da aber das Hall'sche Phänomen und die Widerstandsänderung durch eine und dieselbe Ursache hervorgerufen zu werden scheinen, so scheint es uns sehr wahrscheinlich, dass zwischen den Werthen $\alpha_1 - \alpha_0$ und R ein Zusammenhang vorhanden ist. Diese Thatsache muss der Experimentaluntersuchung unterworfen werden.

§ 7. Wir haben bisher den Fall einer zu den Kraftlinien senkrechten Platte betrachtet; jetzt wollen wir die Platte parallel diesen Linien annehmen und dabei zwei mögliche Fälle studiren.

a) Erster Fall: der Strom gehe in der z -Axe (x die Richtung der Breite, y die Dicke der Platte).

Dann ist:

$$u = v = 0,$$

und die Bewegungsgleichungen lauten:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \lambda_2 w, \quad \frac{\partial p}{\partial y} = \lambda_1 w, \quad \frac{\partial p}{\partial z} = -\alpha_3 w, \quad \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

Daraus finden wir:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = -\frac{\lambda_1}{\alpha_3} \frac{\partial p}{\partial z}, \quad \frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{\lambda_2}{\alpha_3} \frac{\partial p}{\partial z}.$$

und ganz dem Früheren analog:

$$p = -\frac{p_1 - p_0}{l} z + \frac{\lambda_1}{\kappa_3} \frac{p_1 - p_0}{l} y + \frac{\lambda_2}{\kappa_3} \frac{p_1 - p_0}{l} x + \text{Const.}$$

Die Formel scheint zu zeigen, dass in der Richtung der x -, resp. y -Axe Hall'sche electromotorische Kräfte auftreten: das ist aber unrichtig.

In der That: in seiner erwähnten Arbeit hat Lorentz folgendes Theorem festgestellt (p. 125): wenn wir in einem materiellen Systeme A Bewegungen haben und von diesem Systeme wie auch von allem, was in demselben geschieht, ein Spiegelbild in Bezug auf eine Ebene nehmen, so bekommen wir ein anderes System A' , welches folgende Eigenschaft besitzt: ersetzt man das System A durch sein Bild A' , so gehen in diesem letzten solche Bewegungen vor sich, die auch im A möglich sind. Lorentz zeigt ferner, dass dieses Theorem seine Gültigkeit auch in Bezug auf electromagnetische Erscheinungen behält, wenn man nur mit Ampère annimmt, dass ein Spiegelbild eines positiven magnetischen Poles ein negativer Pol ist — und beweist auf Grund des Hall'schen Phänomens, dass ein Metallstück genau dieselben Eigenschaften wie sein Bild besitzt, was man natürlich nicht von den Körpern sagen kann, die eine natürliche Drehung der Polarisationsebene des Lichtes zeigen. Dieses Theorem wollen wir zu unserem Zweck benutzen. Nehmen wir ein reflectirtes Bild unserer Platte in Bezug auf eine der xz -Ebene parallele Ebene, und ersetzen wir die Platte durch dieses Bild. In diesem letzten sollen solche Bewegungen etc. stattfinden, die auch in der Platte selbst möglich sind. Es ist aber leicht zu sehen, dass, obgleich in beiden Fällen die Richtungen des Hauptstromes und der magnetischen Kraftlinien dieselben sind, die Richtungen der electromotorischen Kraft in der x -Axe gerade entgegengesetzt sind. In der Platte selbst kann diese electromotorische Kraft zwei umgekehrte Richtungen bei derselben Richtung des Hauptstromes und der magnetischen Kraftlinien nicht besitzen: folglich existirt genannte electromotorische Kraft gar nicht. Durch Reflexion der Platte in einer yz

parallelen Ebene lässt sich ferner beweisen, dass auch die electromotorische Kraft in der y -Axe unmöglich ist. Das bedeutet, dass die Glieder mit x und y im Ausdrucke für p gleich 0 sein müssen, oder es muss sein:

$$\lambda_1 = 0 \quad \text{und} \quad \lambda_2 = 0.$$

Dann ist:

$$p = -\frac{p_1 - p_0}{l} z, \quad \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial y} = 0,$$

und im magnetischen Felde haben wir nur einfache Widerstandsänderung im Verhältnisse:

$$\kappa_0 : \kappa_3.$$

§ 8. Betrachten wir den zweiten der oben erwähnten Fälle.

b) Der Hauptstrom ist nach der x -Axe gerichtet, d. h. normal zu den Kraftlinien (die Richtung der y -Axe ist die Dicke, die der z -Axe die Breite, die der x -Axe die Länge der Platte).

Die Bewegungsgleichungen werden dieselbe Form besitzen, wie im § 4. Wir werden daher für p denselben Ausdruck bekommen und können ebenso wie früher beweisen, dass $\lambda_2 = 0$ sein muss. Für die Hall'sche electromotorische Kraft in der Richtung der Plattendicke erhalten wir offenbar einen neuen Ausdruck, nämlich:

$$\varepsilon' = -\lambda_3 \frac{J}{b};$$

setzen wir $\lambda_3 = -R'M$, so haben wir:

$$R' = \frac{\varepsilon' b}{JM} \quad \text{statt des früheren Ausdruckes:} \quad R = \frac{\varepsilon \delta}{JM}.$$

§ 9. Wir wollen einige Schlüsse über den Werth von λ_3 machen.

Es wurde oben bemerkt, dass die Richtung des Vectors λ für einen gegebenen äolotropen Körper eine vollständig bestimmte Richtung ist: in unserer Platte ist die Aeolotropie durch das magnetische Feld verursacht; die Richtung des Vectors λ ist durch Aeolotropie bestimmt: folglich muss die Richtung von λ durch die Richtung der Kraftlinien bestimmt

sein. Bringt man unsere Platte aus der Lage (a) in die Lage (b), so wird dadurch im magnetischen Felde nichts geändert; es ist daraus klar, dass durch ein solches Drehen der Platte die Richtung des Vectors λ unverändert geblieben sein muss (seine Grösse könnte geändert sein). Wenn also zwei Componenten von λ in der Richtung von zwei beliebigen Axen, d. h. λ_1 und λ_2 bei der Lage (a) gleich 0 wurden, so muss das auch bei der Lage (b) der Fall sein, oder $\lambda_3 = \lambda$, und der Vector λ fällt mit einer der Axen x, y, z zusammen.

Der Vector λ ist also entweder nach den Kraftlinien des Feldes oder senkrecht dazu gerichtet.

Ferner, steht die Platte in der Lage des § 4, oder in der Lage des § 8, so ist die Grösse der magnetischen Kraft in einem Punkte der Platte streng genommen verschieden; falls aber die Platte aus einem diamagnetischen oder schwach magnetischen Metall besteht, so kann man diese Verschiedenheit ausser Acht lassen. In diesem Falle muss λ_3 denselben Werth behalten, unabhängig von der Plattenlage; daraus schliessen wir, dass R' sehr nahe gleich R sein muss. Die Untersuchungen von v. Ettingshausen¹⁾ haben das für Wismuth bewiesen.

§ 10. Zum Schlusse sei es mir gestattet, einige Bemerkungen über die Aenderung der physikalischen Eigenschaften der Metalle in einem magnetischen Felde auszusprechen.

Die Hypothese, dass die Metalle im magnetischen Felde äolotrop werden, stimmt nicht nur mit den Versuchsergebnissen überein, sondern hat uns auch zur Ableitung des Hall'schen Phänomens auf theoretischem Wege geführt. Es scheint daher höchst wahrscheinlich, dass auch die Aenderungen mehrerer anderer physikalischen Eigenschaften der Metalle beim Magnetisiren sich aus derselben Hypothese erklären oder sogar voraussagen lassen.

Es ergeben sich als mehr oder weniger wahrscheinlich folgende Erscheinungen.

1) v. Ettingshausen und Nernst l. c.

1) Da das Hall'sche Phänomen bei allen Metallen beobachtet worden ist, so ist auch die Widerstandsänderung beim Magnetisiren bei allen Metallen zu erwarten; für Eisen, Nickel, Cobalt, Wismuth, Tellur und Antimon ist das schon bewiesen.

2) Zwischen dieser Aenderung und der Hall'schen „rotatory power“ muss ein Zusammenhang vorhanden sein.

3) Als directe Folgerung der Aeolotropie muss in den Metallen auch ihre Wärmeleitungsfähigkeit beim Magnetisiren geändert werden. Diese Erscheinung ist bisher noch nicht festgestellt; man versuchte nur Eisen und Nickel, und die Resultate verschiedener Beobachter sind verschieden; nach einigen existirt eine solche Aenderung, nach anderen nicht. Da die Widerstandsänderung und das Hall'sche Phänomen beim Eisen viel schwächer sind, wie z. B. bei Bi, Te, Sb, Ni, so muss das Eisen auch eine nur schwache Aeolotropie besitzen.

Die Untersuchungen über die Aenderung der Wärmeleitungsfähigkeit müssen daher besonders auf Wismuth oder Nickel gerichtet werden.

4) Der Einfluss des magnetischen Feldes auf die thermoelectrischen Eigenschaften der Metalle ist einigermaßen nur für Eisen und theils für Nickel untersucht worden; im Wismuth oder Tellur sollte ein solcher Einfluss auch erscheinen.

5) Da die Bewegungsgleichungen für die Wärme und die Electricität der Form nach ganz ähnlich sind, so ist wahrscheinlich auch eine Wärmeerscheinung, die dem electricen Hall'schen Phänomen ganz analog wäre, d. h. ein Auftreten einer Temperaturdifferenz auf den Rändern einer Metallplatte, durch welche eine Wärmestrom fliesst. Auf die Wahrscheinlichkeit eines solchen Phänomens hatte schon lange Thomson und in der letzten Zeit auch Boltzmann hingewiesen.

6) Von den zwei von v. Ettingshausen und Nernst¹⁾ entdeckten „thermomagnetischen“ Wirkungen des Magnetismus,

1) v. Ettingshausen und Nernst, Wied. Ann. 29. p. 343—347. 1886.

einer transversalen, einer anderen longitudinalen scheint die erste ein dem Hall'schen electrischen analoges Wärme-Phänomen zu sein, die andere die einfache Aenderung der Wärmeleitungsfähigkeit des Wismuths beim Magnetisiren; die letzte Annahme machen die Verff. nicht, die erste aber verwerfen sie direct. Nur die weiteren Untersuchungen können diesen sehr wichtigen und interessanten Umstand erklären.

Die erwähnte Reihe von Fragen soll demnächst den Zweck meiner Experimentaluntersuchungen bilden.

Strassburg i/E., Januar 1887.

IV. *Messung der electromotorischen Kraft des electrischen Lichtbogens, II.;* von Viktor v. Lang.

(Aus dem 95. Bde. der Sitzungsber. der kais. Acad. d. Wiss. II. Abth. vom 13. Jan. 1887 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

I. Ich habe vor einiger Zeit¹⁾ eine Methode angegeben, nach welcher der Widerstand einer Leitung gemessen werden kann, auch während ein Strom in derselben circulirt. Diese Methode habe ich dann angewandt, um die electromotorische Kraft eines von Kohlenspitzen gebildeten Lichtbogens zu bestimmen. Ein derartiger, am 8. April 1885 ausgeführter Versuch ergab für diese Gegenkraft die Grösse von 39 V. Natürlich fühlte ich das Bedürfniss, diesen einmaligen Versuch zu wiederholen und womöglich auch den Lichtbogen zwischen Metallspitzen zu untersuchen.

In der That habe ich diesen Versuch, trotz seiner Umständlichkeit, am 25. Juni 1885 wiederholt und dabei auch Electroden aus Kupfer untersucht.

Die Anordnung des zweiten Versuchs war genau die-

1) V. v. Lang, Wien. Ber. 91. II. p. 844. 1885; Wied. Ann. 26. p. 145. 1885.

selbe, wie die des ersten, nur wurden diesmal 64 Bunsen-elemente angewandt, und zur Ersetzung der Lichter standen jetzt Widerstände zur Verfügung, die aus spiralgig in Luft ausgespanntem Neusilberdrahte von 1,6 mm Durchmesser bestanden. Auch die Herren Professoren K. und F. Exner und Dr. Lecher hatten wieder die Güte, mir dieselbe Hülfe zu leisten, wie das erste mal.

Die einzelnen Messungen zerfallen in solche, die mit den Kohlenspitzen, mit Kupferspitzen und mit den dafür eingeschalteten Widerständen ausgeführt wurden. Diese Beobachtungen wurden in keiner bestimmten Ordnung, sondern durcheinander vorgenommen.

Ich beginne mit den Messungen, wo statt der beiden electrischen Lichter beiderseits gleiche Widerstände eingeschaltet waren, deren beiläufiger Werth in der zweiten Columne der nachfolgenden Uebersicht angegeben ist.

Nr.		<i>I</i>	<i>W</i>	
1	11 S.-E.	3,62 A.	7,82 Ω	+72
2	7	4,76	5,94	32
11	7	4,68	5,66	- 5
12	7	3,95	6,60	+ 2
13	11	3,45	7,32	-10
14	11	3,39	7,44	9
15	11	3,45	7,95	7
18	5	5,63	4,86	4
19	3	7,30	3,75	22
20	2	8,57	3,38	14
23	2	8,93	3,35	6
24	3	7,48	3,77	14
25	4	6,28	4,37	10

Die erste Columne gibt die Ordnungszahl der Beobachtung, die dritte die beobachtete Stromstärke *I* und die vierte den beobachteten Gesamtwiderstand *W*. Letzterer muss eine lineare Function der reciproken Stromstärke sein, wenn die electromotorische Kraft der Batterie constant bleibt. Das constante Glied der linearen Function ist gleich dem Widerstande der Leitung von den beiden äquipotentialen Punkten *A*, *B* bis zur Messbrücke. Dieser Widerstand war beiläufig 0,89 Ω , sodass das Mittel aus den vorstehenden Zahlen die Formel gibt:

$$W = \frac{22,56}{I} + 0,89.$$

Berechnet man nach dieser Formel die den angegebenen Stromstärken entsprechenden Gesamtwiderstände und zieht die so berechneten Werthe von den beobachteten ab, so erhält man die in der fünften Columnne bemerkten Differenzen in Einheiten der zweiten Decimale.

Was die Beobachtungen mit Kohlenspitzen betrifft, so wurden hierzu dieselben Kohlen von 5 mm Durchmesser wie das erste mal benutzt und folgende Werthe von I und W erhalten.

Nr.	I	W	W	$2(W - W')$	D
3	3,46 A	2,65 Ω	7,29 Ω	9,28 Ω	32,11 V
4	4,44	1,67	5,95	8,56	38,01
5	4,36	1,53	6,04	9,02	39,33
6	4,71	1,53	5,66	8,26	38,90
7	4,13	1,70	6,34	9,28	38,33
8	3,82	1,81	6,79	9,96	38,05
9	3,60	2,32	7,15	9,66	34,78
10	4,00	2,10	6,62	9,04	36,16
Mittel					36,96

Die vierte Columnne der vorstehenden Tabelle enthält den nach der Formel (1) berechneten Gesamtwiderstand, wie er der beobachteten Stromstärke entsprechen würde; subtrahirt man hiervon den wirklich beobachteten Widerstand und multiplicirt mit 2, so erhält man die Zahlen der fünften Columnne. Diese Zahlen geben schliesslich, mit der Stromstärke multiplicirt (sechste Columnne) die gesuchte electromotorische Gegenkraft des Lichtbogens, welche im Mittel 37,0 V. beträgt.

Das Ergebniss dieses Versuches ist also recht befriedigend und die Uebereinstimmung mit dem Resultate des ersten Versuches, welcher eine electromotorische Gegenkraft von 39 V. ergab, besser, als erwartet werden konnte. Ja, die Uebereinstimmung wird noch grösser, wenn man den ersten Versuch auf dieselbe Weise berechnet, wie es bei dem vorliegenden Versuch geschah, und sich nicht damit begnügt, nur das Mittel der Beobachtungen zur Berechnung der electromotorischen Kraft zu benutzen, was für die Zwecke, welche ich in meiner ersten Abhandlung verfolgte, wohl genügend war. Die genauere Rechnung gibt nämlich für den Gesamtwiderstand die Formel:

$$W = \frac{22,41}{I} + 0,89,$$

und für die 13 Beobachtungen mit den Kohlenlichtern:

<i>I</i>	*7,21	4,27	4,27	4,49	4,27	4,14	4,49	*8,21	4,49	*3,46	4,27	4,27 <i>A</i>
<i>E</i>	31,08	38,24	38,24	36,19	36,30	38,25	36,51	31,53	36,19	51,00	35,70	34,07 <i>V</i>
Mittel 36,94												

Dieses Mittel stimmt also vollkommen genau mit dem der zweiten Versuchsreihe überein. Würde man bei Bildung des Mittels die drei mit einem Sternchen bezeichneten Beobachtungen nicht berücksichtigen, wie dies in meiner ersten Abhandlung geschah, so würde das Mittel noch immer 36,64 betragen. Die electromotorische Kraft dürfte also für die von mir benutzte Kohle mit 5 mm Durchmesser und bei einer mittleren Stromstärke von 4,3 *A* nahezu 37 Volt betragen.

II. Ich komme nun zu den Beobachtungen mit den Kupferstäben, welche ebenfalls 5 mm Durchmesser hatten. Da nach Edlund's Untersuchungen für Kupfer von vornherein eine kleinere electromotorische Gegenkraft zu erwarten stand, so hoffte ich, dass die Beobachtungen mit den Kupferlichtern leichter auszuführen sein würden, als mit den Kohlenlichtern. Allein es zeigte sich das Gegentheil; es hatte grosse Schwierigkeit, die beiden Kupferlichter gleichzeitig zum ruhigen Brennen zu bringen, sodass im ganzen nur vier solche Beobachtungen angestellt werden konnten.

Diese sind:

Nr.	<i>I</i>	<i>W</i>	<i>W'</i>	$2(W - W')$	<i>D</i>
16	8,89 <i>A</i>	1,69 Ω	3,41 Ω	3,44 Ω	30,58 <i>V</i>
17	8,40	2,23	3,57	2,68	22,50
21	7,48	1,90	3,91	4,02	30,07
22	5,82	2,42	4,76	4,68	27,24
Mittel 27,60					

Wir erhalten also für die electromotorische Gegenkraft des Kupferbogens den Betrag von 27,6 V., und es ist das Verhältniss dieser Kraft zu der des Kohlenbogens gleich 0,75.

Edlund¹⁾ hat, indem er den Widerstand des Licht-

1) Edlund, Pogg. Ann. 133. p. 353. 1868.

bogens bei verschiedenen Längen mass, folgende electromotorische Gegenkräfte, in willkürlicher Einheit ausgedrückt, erhalten:

$D = 5,15$ harte Kohle,
 5,48 Batteriekohle,
 4,58 Kupfer,
 2,86 Messing mit 37 Proc. Zn,
 2,50 Silber mit 10 Proc. Cu,

Das Verhältniss von Kupfer zu Kohle wird also nach Edlund 0,84—0,89, was von dem oben gefundenen Werthe nicht allzusehr abweicht.

III. Edlund¹⁾ hat es bei Besprechung der von mir befolgten Methode als wünschenswerth bezeichnet, dass die electromotorische Gegenkraft für dieselben Kohlenspitzen auch nach seiner ursprünglichen Methode durch Variation der Länge des Lichtbogens ermittelt werde. Eine Differenz in den Resultaten beider Methoden würde nämlich auf einen sogenannten Uebergangswiderstand des Lichtbogens schliessen lassen.

Ich habe deshalb auch solche Versuche ausgeführt und dazu den Strom einer Gramme-Maschine kleinster Gattung, die durch einen einpferdigen Gasmotor in Bewegung gesetzt wird, benutzt. Die Kohlenspitzen wurden durch dieselbe Regulirungsvorrichtung wie früher in constanter Entfernung gehalten, indem eine Linse das Bild des Lichtbogens auf die Wand projecirte. Die Entfernung der Spitzen wurde dagegen meist durch flache Keile bestimmt, die zwischen sie hineingesenkt wurden, und es hatte Prof. F. Exner die Güte, diese Messungen, welche der Natur der Sache nach nicht sehr genau sein können, auszuführen.

Von den beiden Kohlenspitzen führten Drähte zu einem Voltameter, bestehend aus einer Tangentenbussole mit ungefähr 75 Windungen und vorgelegtem grösseren Widerstande. Die Ablesung dieses Instrumentes wurde von Dr. E. Lecher besorgt.

1) Edlund, Wied. Ann. 26. p. 520. 1885.

Die Stromstärke wurde von mir an der schon früher gebrauchten Tangentenbussole gemessen, welche nach der im April 1855 ausgeführten Messung mit einer Dämpfung versehen worden war. Als dämpfende Flüssigkeit wurde Vaselineöl (Paraff. liqu. Pharm. Germ. II) verwandt, auf welches ich durch Prof. S. Exner aufmerksam gemacht worden war, und das sich in der That für Dämpfungszwecke wegen seiner Unveränderlichkeit als vorzüglich erweist.

Zur Aenderung der Stromstärke wurden die beiden früher erwähnten Widerstände aus Neusilberdraht benutzt.

Trotzdem nun alle Sorgfalt angewandt wurde, so stimmen die Beobachtungsreihen von verschiedenen Tagen nicht sehr gut untereinander. Es wurden im ganzen an fünf Tagen zwischen Februar und Juli des Jahres 1886 Messungen ausgeführt, die Resultate der einzelnen Tage schwanken aber zwischen 32 und 36 V. für die Gegenkraft des Kohlenlichtes. Bei dieser geringen Uebereinstimmung will ich daher gar nicht die einzelnen Messungen mittheilen, sondern nur das Resultat aus der Berechnung sämtlicher brauchbarer Beobachtungen. Die Rechnung geschah mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate nach der Formel:

$$p = a + bli,$$

wo p der beobachtete Potentialunterschied der beiden Kohlenspitzen in Volt., l deren Entfernung in Millimeter und i die Stromstärke in Ampères bedeutet. Bei Aufstellung dieser Formel ist natürlich angenommen, dass die Constante b unabhängig sei von der Stromstärke. Bei den geringen Aenderungen in der Stromstärke, welche bei vorliegenden Versuchen stattfinden, kann diese Constanz der Grösse b wohl angenommen werden, wenn dies auch nicht mehr für weitere Grenzen der Stromstärke gelten sollte.

Die Constante a ist die gesuchte electromotorische Gegenkraft des Lichtbogens.

Ich bemerke noch, dass bei der Rechnung die Beobachtungen der einzelnen Tage mit Hinweglassung ganz abweichender zuerst in einzelne Gruppen abgetheilt und innerhalb derselben durch Mittelnahme zu Normalbeobachtungen ver-

einigt wurden. Mit diesen Normalörtern wurde erst die Rechnung ausgeführt.

Es wurden nun an den fünf Beobachtungstagen im ganzen 71 Messungen ausgeführt, und von diesen 58 zu 15 Normalbeobachtungen vereinigt. Die Rechnung gab:

$$a = 35,07 \pm 1,34 \text{ V}, \quad b = 1,32 \pm 0,11 \Omega.$$

Es gibt also diese Methode um 2 V weniger, als die frühere. Die Stromstärke ist allerdings nicht ganz die gleiche, ist aber bei der zweiten Methode doch unbedeutend höher (zwischen 4,0 und 5,4 A). Der Abstand der beiden Kohlenspitzen variierte zwischen 0,4 und 2,5 mm.

IV. Nach der zuletzt befolgten Methode von Edlund habe ich die electromotorische Gegenkraft des Lichtbogens auch bei Metallen zu bestimmen versucht. Es fallen diese Versuche der Zeit nach zwischen die früher beschriebenen Messungen an den Kohlenspitzen. Bei den schwerer schmelzbaren Metallen hatte die Anwendung von Edlund's Methode keine besonderen Schwierigkeiten, bei leichter schmelzbaren gelang es mir aber nur, mit Cadmium und Zink brauchbare Resultate zu erhalten. Die Messung der Entfernung der Spitzen ist freilich immer schwierig, da sehr oft der Lichtbogen sich nicht an den äussersten Enden bildet.

An den Ablesungen bei diesen Versuchen betheiligte sich auch Dr. P. Czermak.

Die Ergebnisse der Messungen werde ich in derselben Form wie vorher bei der Kohle wiedergeben. Ich bemerke noch, dass sämtliche Metalle in Form von Drähten von ebenfalls 5 mm Durchmesser angewandt wurden.

Platin. Es wurden an drei verschiedenen Tagen vier Beobachtungsreihen mit 61 Messungen ausgeführt. Davon wurden 56 zu 15 Normalörtern vereinigt der Rechnung zu Grunde gelegt. Dieselbe gab:

$$a = 27,41 \pm 1,16 \text{ V}, \quad b = 1,49 \pm 0,19 \Omega.$$

Die Stromstärke variierte zwischen 0,3 und 5,5 A, die Entfernung der Spitzen zwischen 0,3 und 3,2 mm. Während der kurzen Dauer der Versuche konnte nur am negativen

Pol eine Längenabnahme des Drahtes constatirt werden, der positive Pol war dagegen der heissere.

Eisen. Zwei Beobachtungsreihen mit 43 Messungen gaben 40 brauchbare Beobachtungen in acht Gruppen eingetheilt. Die Rechnung gab:

$$a = 25,03 \pm 2,16 \text{ V}, \quad b = 0,70 \pm 0,06 \Omega.$$

Die Stromstärke variirte zwischen 2,6 und 5,9 A und Spitzenentfernung zwischen 0,5 und 3,5 mm. Beide Pole brennen ziemlich gleich langsam ab.

Nickel. 21 Beobachtungen an zwei verschiedenen Tagen angestellt, gaben mit Ausschluss von zwei Messungen neun Normalbeobachtungen und das Rechnungsergebnat:

$$a = 26,18 \pm 2,95 \text{ V}, \quad b = 0,77 \pm 0,13 \Omega.$$

Hierbei war die Stromstärke ziemlich constant gleich 4,5 A, während die Entfernung der Spitzen beträchtlich zwischen 1,6 und 7,3 mm variirte. Verkürzung der Drähte durch Abbrennen konnte nicht beobachtet werden, doch glüht der positive Pol sehr stark.

Kupfer. Aus zwei Beobachtungsreihen mit 45 Messungen wurde nur eine Messung ausgeschieden und zehn Normalbeobachtungen gebildet. Diese gaben:

$$23,86 \pm 1,33 \text{ V}, \quad 0,67 \pm 0,04 \Omega.$$

Die Stromstärke war zwischen 4,1 und 5,2 A. Die Spitzenentfernung zwischen 0,6 und 7,0 mm.

Silber. Drei Beobachtungsreihen mit 45 Einzelbeobachtungen gaben mit Hinweglassung dreier Messungen 13 Normalörter und für die Constanten die Werthe:

$$a = 15,23 \pm 0,45 \text{ V}, \quad b = 0,96 \pm 0,06 \Omega.$$

Die Stromstärke variirte zwischen 3,7 und 5,1 A. Die Entfernung der Spitzen zwischen 0,3 und 7,5 mm.

Zink. An zwei verschiedenen Tagen wurden im ganzen 42 Beobachtungen angestellt, von diesen eine verworfen und die übrigen in zehn Gruppen abgetheilt.

$$a = 19,86 \pm 2,27 \text{ V}, \quad b = 0,56 \pm 0,28 \Omega.$$

Die Variationen der Stromstärke lagen zwischen 2,6 und 4,3 A, die der Spitzenentfernung zwischen 0,5 und 4,0 mm. Bei der ersten Versuchsreihe nahm die Drahtlänge, die an beiden Polen 285 mm betrug, am negativen Pol bis auf 258, am positiven Pol bis auf 93 mm ab. Natürlich war der grösste Theil des Drahtes abgeschmolzen, nicht abgebrannt.

Cadmium. Es wurden zwei Versuchsreihen mit 57 Beobachtungen ausgeführt, davon wurden fünf verworfen und die übrigen 52 Beobachtungen zu neun Normalörtern vereinigt. Die Rechnung gab:

$$a = 10,28 \pm 3,38 \text{ V}, \quad b = 2,56 \pm 1,27 \Omega$$

Die Werthe der Stromstärke lagen zwischen 2,5 und 3,5 A, die der Spitzenentfernung zwischen 0,4 und 1,7 mm. Die Längen der Poldrähte waren vor der ersten Versuchsreihe 275 mm, nach derselben 215 und 235 mm.

Dem Vorhergehenden zufolge sehen wir also, dass bei den Metallen der Werth der electromotorischen Gegenkraft des Lichtbogens sehr verschieden ausfällt. Auch lässt sich nicht verkennen, dass dieser Werth für die schwerer schmelzbaren höher ist, wie für die leichter schmelzbaren. Im Einklange damit zeigt die unschmelzbare Kohle den höchsten Werth der Gegenkraft.

Die Uebereinstimmung zwischen Schmelzpunkt und Gegenkraft ist nur für das Silber sehr schlecht, welches seinem Schmelzpunkte zufolge eine viel höhere electromotorische Kraft des Lichtbogens zeigen sollte.

Nachdem aber neuere Untersuchungen¹⁾ lehren, dass diese Gegenkraft auch von der Dicke der angewandten Electroden abhängt, und diese ja bei jedem Metalle verschieden sein kann, so ist es möglich, dass gerade durch die Anwendung gleich dicker Electroden jene Uebereinstimmung zwischen Schmelzpunkt und Gegenkraft verdeckt wird.

Phys. Cabinet der Univ. Wien.

1) S. B. Nebel, Rep. d. Phys. von Exner. 22. p. 527. 1886.

**V. Ueber die Beziehungen der electrischen Grössen
und den Nutzeffect von Secundärelementen;
von Wilhelm Häberlein.**

(Hierzu Taf. III Fig. 16–22.)

Auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. W. Kohlrausch begann ich im Januar vorigen Jahres im electrotechnischen Institut der königl. technischen Hochschule zu Hannover eine Untersuchung über Secundärelemente, in denen Bleisuperoxyd und Blei als Electroden fungiren. Bei den Versuchen beabsichtigte ich, folgende Grössen mit möglichster Genauigkeit zu messen:

- 1) die Stromintensität,
- 2) die Potentialdifferenz der offenen Säule (electromotorische Kraft),
- 3) die Potentialdifferenz der geschlossenen Säule (Klemmspannung),
- 4) den inneren Widerstand.

Um diese Grössen jederzeit ohne Beeinträchtigung der Zuverlässigkeit schnell hintereinander messen zu können, traf ich folgende, eigens zum Zweck dieser Untersuchungen hergestellte und in Fig. 16 schematisch wiedergegebene Versuchsanordnung. Das zu untersuchende Element befindet sich bei A_1 , während der Stromkreis von A_2 nur zur bequemen Formirung von Elementen dient, die Leitung der primären Stromquelle (eine im Hauptlaboratorium befindliche Accumulatorenatterie) führt zu den Quecksilbernäpfen a und b ; ein kleiner Compass (p) lässt stets die Stromrichtung erkennen. Mittelst der weiteren Quecksilbernäpfe c , d und passend eingelegter Kupferbügel lässt sich die Ladung, resp. Entladung, in sehr einfacher Weise vornehmen; R_3 und R_4 sind Rheostaten, mittelst deren die Stromintensitäten beliebig variirt werden können. Bei C befindet sich ein Commutator, der zur Ermittlung des beiderseitigen Ausschlages vor das Galvanometer gesetzt ist.

Die Stromintensität von A_2 wurde an einem in Serien geschalteten Strommesser von Ayrton und Perry abgelesen.

Die Stromintensität von A_1 wurde mit dem Spiegelgalvanometer gemessen, welches sich im Nebenschluss zur Hauptleitung befindet, wenn die Verbindung bei J hergestellt ist.

Es ist in Fig. 17:

$$i = J \cdot \frac{w}{w + W}.$$

Die Potentialdifferenzen des offenen wie des geschlossenen Elements wurden mittelst desselben Galvanometers nach dem Ohm'schen Gesetz bestimmt, wenn die Verbindung bei E hergestellt war. Es ist nach Fig. 18:

$$e = (w_i + W) i.$$

Da der innere Widerstand des Elementes w_i in allen Fällen nur etwa 0,1 und W etwa 3000 Ohm betrug, so konnten die Potentialdifferenzen mit genügender Genauigkeit gleich $W \cdot i$ gesetzt werden.

Das Spiegelgalvanometer war gut gedämpft und hatte 190 Windungen von 0,81 Ohm Widerstand. Die Zuleitung sowohl für Spannungs- als Strommessung hatte 0,39 Ohm, und der Scalenabstand betrug 1,5 m. Wegen der erforderlichen Correction auf Bogen etc. wurde die Scala auf Proportionalität mit dem Ausschlage calibriert, indem eine Stromquelle von constanter electromotorischer Kraft (Accumulatorenbatterie) durch sehr hohe Widerstände von verschiedener Grösse geschlossen wurde. Die Widerstände der beiden Neusilberrheostaten R_1 und R_2 wurden in folgender Weise nach den Temperaturänderungen¹⁾ corrigirt.

Der Temperaturcoefficient der betreffenden Neusilbersorte ist 0,0003. Um den Widerstand W von einer Temperatur t_W auf eine Temperatur von 20° zu reduciren, hat man:

$$W_{20^\circ} = W + W(20 - t_W) 0,0003.$$

Da nun der Ausschlag mit genügender Genauigkeit proportional $1/W$ gesetzt werden kann, so ergibt sich der Ausschlag für 20° zu:

$$a_{20} = a - a(20 - t_W) 0,0003 \text{ (Formel 1).}$$

1) Vgl. W. Kohlrausch, Electrotechn. Zeitschr. Juli 1886.

Ferner ist wegen der veränderlichen Temperatur des Abzweigungswiderstandes w eine Correction anzubringen; derselbe ist, um Temperaturänderungen durch den Strom selbst zu vermeiden, aus einem Streifen Nickelinblech von 2500 mm Länge, ppr. 20 mm Breite und 0,1 mm Dicke hergestellt. Da mir seinerzeit keine Angabe über den Temperaturcoefficienten dieses Nickelinblechs vorlag, so habe ich eine Anzahl von Bestimmungen vorgenommen, die als Mittelwerth 0,0002 ergaben; es ist mithin:

$$w_{20} = w + w(20 - t_w)0,0002.$$

Da nun $i = J(w/(w + W))$ und W im Verhältniss zu w sehr gross ist, so kann man α mit genügender Genauigkeit proportional w setzen, folglich ist:

$$\alpha_{20} = \alpha + \alpha(20 - t_w)0,0002 \text{ (Formel 2).}$$

Für die Correctionsgrössen:

$$\alpha(20 - t_w)0,0003 \text{ und } \alpha(20 - t_w)0,0002$$

berechnete ich mir unter Berücksichtigung verschiedener Temperaturen und verschiedener Ausschläge einfache und übersichtliche Tabellen.

Die Schwankungen der Horizontalcomponente des Erdmagnetismus, sowie etwaige zufällige locale magnetische Einflüsse auf das Galvanometer eliminirte ich nach einem von W. Kohlrausch angegebenen Verfahren¹⁾, bei dem ein Thermoelement in folgender Weise benutzt wurde. Ein Neusilberdraht wurde mit Kupferdrähten hart zusammengelöthet und die freien Enden der letzteren mit dem Galvanometer durch die Quecksilbernäpfe bei Th (Fig. 16) in Verbindung gesetzt; um einen passenden Ausschlag zu erhalten, wurde noch ein kleiner Widerstand w_1 in die Leitung eingesetzt. Die eine Löthstelle wurde in den Dampf von siedendem Wasser, die andere in Wasser von der Zimmertemperatur getaucht; die Temperatur der kälteren Löthstelle t_k las ich an einem in das Wasser getauchten Thermometer bis auf 0,01° genau ab; die Temperatur der heissen Löthstelle berechnete ich aus dem zeitweiligen Barometerstande b und der Temperatur t_b des Barometers.

1) W. Kohlrausch, Electrotechn. Zeitschr. Juli 1886.

Als Strometalon wird dann derjenige Strom benutzt, der bei einer Temperaturdifferenz $T - t = 80^\circ$ entstehen würde, wenn die Temperatur in der ganzen Leitung gleich 20° C. wäre.

Um den einer beobachteten Temperaturdifferenz $T - t$ gemessenen Ausschlag ϑ auf $T - t = 80^\circ$ zu reduciren, wurde das Thermoelement bei möglichst verschiedenen Temperaturen der kalten Löthstelle empirisch graduirt. Um den Leitungswiderstand im Thermostromkreise auf die Temperatur von 20° zu reduciren, verfuhr ich in folgender Weise.

Die Messung der Widerstände (Fig. 19) ergab:

$$w_e = 0,10; \quad w_1 = 2,07; \quad w_2 = 0,81.$$

Da w_e in geheiztem und in ungeheiztem Zustande keinen merklich verschiedenen Werth gab, konnte es unbedenklich als constant in die Rechnung eingeführt werden. Der Temperaturcoefficient von w_1 beträgt 0,000 315, und derjenige von w_2 beträgt 0,004. Der Gesamtwiderstand des Thermostromkreises ist:

$$w = w_e + w_1 + w_2 = 2,98 \text{ Ohm};$$

um denselben hinsichtlich der Temperaturen t_1 und t_2 auf 20° zu reduciren, hat man:

$$w_{20} = w + (20 - t_1) 0,000 315 w_1 + (20 - t_2) 0,004 \cdot w_2.$$

Dafür kann man mit hinreichender Genauigkeit setzen:

$$w_{20} = w + 0,000 218 \{120 - (t_1 + 5t_2)\} w.$$

Da nun ϑ dem Gesamtwiderstande umgekehrt proportional ist, so ergibt sich:

$$\vartheta_{20} = \vartheta - 0,000 218 \{120 - (t_1 + 5t_2)\} \vartheta \text{ (Formel 3)}.$$

Der Bequemlichkeit wegen berechnete ich auch hierfür eine einfache und übersichtliche Tabelle für verschiedene Temperaturen t_1 und t_2 bei einer mittleren Temperaturdifferenz.

Zur Aichung des Galvanometers diene das Silbervoltmeter (Fig. 20).

Die Intensität des Thermostromes sei s , der Ausschlag für s sei ϑ und derjenige für i sei α . Die Bezeichnungen

sollen bei der Aichung den Index 0 und bei der Messung den Index 1 erhalten. Der Hauptstrom, welcher bei der Messung gesucht wird, wird bei der Aichung aus dem electrochemischen Aequivalent des Silbers berechnet. Nach den neuesten Untersuchungen von F. und W. Kohlrausch¹⁾ scheidet der Strom von 1 Amp. in 1 Sec. 1,183 mg Ag aus. Es gelten die Beziehungen:

$$i_0 = c_0 \cdot \alpha_0 = J_0 \cdot \frac{w}{w + W_0}, \quad s = c_0 \cdot \vartheta_0 = \frac{i_0 \vartheta_0}{\alpha_0} = J_0 \frac{w}{w + W_0} \cdot \frac{\vartheta_0}{\alpha_0}.$$

c_0 ist in beiden Fällen dieselbe Galvanometerfunction, die unbekannt bleiben darf, weil sie wieder fortfällt.

Setzen wir:

$$\frac{s}{w} = \frac{J_0}{w + W_0} \cdot \frac{\vartheta_0}{\alpha_0} = C,$$

so ist C der Reductionsfactor des Galvanometers für Strommessung, und verschiedene Aichungen ergaben als Mittelwerth:

$$C = 0,000\,646\,7.$$

Für die Messung ergibt sich dann:

$$i_1 = c_1 \cdot \alpha_1 = J_1 \frac{w}{w + W_1}, \quad s = c_1 \cdot \vartheta_1 = \frac{i_1 \cdot \vartheta_1}{\alpha_1} = J_1 \frac{w}{w + W_1} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1},$$

$$\frac{s}{w} = \frac{J_1}{w + W_1} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1} = C.$$

Da s dasselbe geblieben ist, so ist auch C noch dasselbe, und es ist:

$$J_1 = C(w + W_1) \frac{\alpha_1}{\vartheta_1}.$$

Da der zur Spannungsmessung dienende Strom so klein ist, dass selbst bei mehrstündigem Durchgange durch das Voltmeter noch keine genügende Menge Silber niedergeschlagen würde, um eine zuverlässige Wägung auszuführen, so musste auch hier das Galvanometer in einen Nebenschluss gesetzt werden, der von einem ganz genau bekannten Widerstande abgezweigt war; als solcher diente hier eine Siemens'sche Normaleinheit von bekanntem Temperaturcoefficienten. Es ist hier (Fig. 20):

1) F. u. W. Kohlrausch, Wied. Ann. 27. p. 1. 1886.

$$i_0 = c_0 \cdot \alpha_0 \quad \text{und} \quad s = c_0 \cdot \vartheta_0, \quad \frac{i_0}{s} = \frac{\alpha_0}{\vartheta_0} \quad \text{oder} \quad s = i_0 \cdot \frac{\vartheta_0}{\alpha_0}.$$

Setzen wir nun:

$$s = i_0 \cdot \frac{\vartheta_0}{\alpha_0} = R,$$

so ist R der Reductionsfactor für die Spannungsmessung.

Da J_0 wieder mit dem Ag-Voltameter bestimmt ist, so ist auch:

$$i_0 = J_0 \cdot \frac{w}{w + W} \quad \text{bekannt.}$$

Die Correctionen wegen der Temperatur u. s. w. sind dieselben, wie bei der Stromaichung, nur tritt an die Stelle der Correction für den Nebenschluss w die entsprechende Correction für die Normaleinheit. Aus verschiedenen Aichungen ergab sich der Mittelwerth:

$$R = 0,000\,318\,2.$$

Für die Messung ergibt sich dann:

$$i_1 = c_1 \cdot \alpha_1 \quad \text{und} \quad s = c_1 \cdot \vartheta_1, \quad \text{und hieraus:} \quad s = i_1 \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1} = R.$$

Da s dasselbe ist, so ist auch R dasselbe geblieben, mithin ist:

$$i_1 = R \cdot \frac{\alpha_1}{\vartheta_1} \quad \text{und} \quad k = i_1 \cdot W'.$$

Die Messungen der Stromstärke sowohl, als auch der Spannung habe ich dann noch in der Weise vereinfacht, dass ich den Rheostatenwiderstand bei den einzelnen Versuchen so wählte, dass einem Ausschlage von 100 Scalentheilen ein Strom von J Amp., resp. eine Spannung von k Volt entspricht. Zu diesem Zwecke heizte ich vor Beginn eines jeden Versuches das Thermoelement und machte eine genaue Ablesung folgender Grössen:

$$b, \quad t_b, \quad t_w, \quad t_2, \quad t_w, \quad t_1, \quad t_\phi \quad \text{und} \quad \vartheta.$$

Dann wurde ϑ auf $T - t_\phi = 80^\circ$ und nach Formel (3) auf $t_1 = t_2 = 20^\circ$ reducirt, ferner α wegen t_w nach Formel (2) vergrößert.

Aus der Relation: $J_1 = C(w + W_1) \frac{\alpha_1}{\vartheta_1}$ folgt:

$$W_1 = \frac{J_1}{C} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1} - w.$$

Von diesem Werthe ist noch der Widerstand von Galvanometer plus Zuleitung in Abzug zu bringen; da $w = 0,5$ Ohm ist, so sind:

$$\frac{J_1}{C} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1} - 1,7 \text{ Ohm}$$

im Rheostaten R_1 zu stöpseln, damit einem Ausschlage von α_1 Scalentheilen ein Strom von J_1 Amp. entspricht.

Um für eine Potentialdifferenz von k Volt einen Ausschlag von α Scalentheilen zu erhalten, ergibt sich aus der Relation:

$$i_1 = R \cdot \frac{\alpha_1}{\vartheta_1} \quad \text{und} \quad k = i_1 \cdot W', \quad W' = \frac{k}{R} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1}.$$

Von diesem Widerstande ist ebenfalls derjenige von Galvanometer plus Zuleitung zu subtrahiren; es müssen daher im Rheostaten R_2 :

$$\frac{k}{R} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1} - 1,2 \text{ Ohm}$$

gestöpselt werden, um für k Volt einen Ausschlag von α Scalentheilen zu erhalten.

Widerstandsbestimmung. — Zur Bestimmung des inneren Widerstandes der Secundärelemente versuchte ich verschiedene Methoden anzuwenden, ohne indessen bei dem geringen Betrage desselben befriedigende Resultate zu erhalten. Ich machte mir daher zum Messen des inneren Widerstandes die aus Fig. 16 ersichtliche und in Fig. 22 noch besonders dargestellte Zusammenstellung.

Diese Methode gestattet, den Widerstand schnell, leicht und sicher zu bestimmen, und erfordert überdies nur momentanen Stromschluss. In Fig. 22 befindet sich zwischen m und n ein Daniell als Hülfs säule, dessen electromotorische Kraft durch das Element A_1 , dessen Widerstand gemessen werden soll, compensirt wird; ko ist ein ausgespannter Neusilberdraht, auf dem ein Contactklotz so lange verschoben wird, bis durch das Galvanoskop g kein Strom mehr hindurchgeht; rk ist ein passend gewählter Widerstand aus Neusilber.

Der Widerstand von $e l r k$ sei a , und derjenige von $h i k r l e g$, dessen Grösse durch die jeweilige Stellung.

des Contactklotzes bedingt ist, sei b . Dann folgt aus der zweiten Kirchhoff'schen Regel:

$$E = (W + b)i \quad \text{und} \quad e' = a \cdot i,$$

also:
$$\frac{E}{e'} = \frac{W + b}{a} \quad \text{oder} \quad W = \frac{E}{e'} a - b.$$

Das Verhältniss E/e' wurde dadurch genau ermittelt, dass durch Herstellung der Verbindungen *I* und *IV* und *III* und *IV* die Ausschläge für E und e' abgelesen wurden.

Die Widerstände a und b sind nach der folgenden (von W. Kohlrausch in seiner Vorlesung über theoretische Electrotechnik angegebenen) Methode bis auf 0,1 Proc. genau bestimmt. In Fig. 21 sind die beiden Widerstände E und W hintereinander in den Stromkreis eingeschaltet; wenn der durch das Galvanometer gehende Strom von E abgezweigt ist, sei der Ausschlag α_1 und der im Rheostaten gestöpselte Widerstand w_1 , während α_2 und w_2 gelten sollen, wenn von W abgezweigt ist. Es ist dann:

$$J = c \cdot \alpha_1 = i \cdot \frac{E}{w_1 + E} \quad \text{und} \quad J = c \cdot \alpha_2 = i \cdot \frac{W}{w_2 + W}.$$

Wenn man hier w_2/W und w_1/E grösser als 1000 wählt, so kann man mit der erwähnten Genauigkeit setzen:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{E}{W} \cdot \frac{w_2}{w_1}, \quad \text{also} \quad \frac{W}{E} = \frac{\alpha_2 \cdot w_2}{\alpha_1 \cdot w_1}.$$

Da E eine Siemens'sche Normaleinheit war, so ist $W = (\alpha_2 \cdot w_2) / (\alpha_1 \cdot w_1)$. Zahlreiche Messungen ergaben für a den Werth: 0,9606 Ohm.

Der Neusilberdraht *oh* war über einer in Millimeter getheilten Scala ausgespannt, und es wurden die für b in Rechnung zu setzenden Widerstände in der Weise ermittelt, dass verschiedene Messungen ausgeführt wurden, während der Contactklotz nacheinander bei:

0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 stand;

die Widerstände betrugen dann:

1,234 1,349 1,456 1,581 1,697 1,814 1,931.

Das Galvanoskop war so empfindlich, dass bei einer Verschiebung des Contactklotzes um 0,5 mm noch ein deutlicher Ausschlag erfolgte.

Versuchsobjecte und Bezeichnungen. — Die von mir untersuchten Elemente bestanden aus zwei Bleiplatten von je 200×100 mm, die in einer Entfernung von 10 mm durch Hartgummistücke auseinander gehalten und in ein Gefäss mit Schwefelsäure eingetaucht waren, die mit 10 Volumen Wasser verdünnt war. Die Bleiplatten waren in verschiedener Weise formirt, theils nach Planté nur durch die Einwirkung des Stromes; theils durch vorherige Behandlung mit Salpetersäure¹⁾, wobei ich bemerke, dass ich keine besondere Wirkung erhielt, wenn die Säure, wie von Planté vorgeschlagen, mit der Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnt war; dagegen erzielte ich eine überraschende Wirkung, wenn die Platten vor der Ladung zehn bis zwölf Stunden lang in Salpetersäure getaucht waren, welche mit dem Fünffachen ihres Volumens Wasser verdünnt war.

Ein Theil der Elemente war auch dadurch hergestellt worden, dass die reinen Bleiplatten vor der electrolytischen Behandlung mit einer künstlichen Oberflächenschicht versehen wurden, welche aus dem mechanischen Gemenge von freiem Schwefel mit verschiedenen Bleiverbindungen bestand wobei der geschmolzene Schwefel als Bindemittel diente.

Hinsichtlich der gewählten Bezeichnungen ist zu bemerken, dass sich die grossen Buchstaben auf die Ladung und die kleinen auf die Entladung beziehen sollen.

Es bedeutet:

J , resp. i die Stromintensität;

W , „ w den inneren Widerstand;

E , „ e die electromotorische Kraft;

K , „ k die Klemmspannung;

T , „ t die Dauer der Ladung, resp. Entladung.

Alle vorkommenden Grössen sind in den vom internationalen Congress der Electriciker zu Paris festgesetzten Einheiten des absoluten Maasssystems ausgedrückt.

Die Beobachtungen. — Allen bisherigen Untersuchungen über Secundärbatterien lagen die Formeln:

$$K = E + J.W \quad \text{und} \quad k = e - i.w$$

1) Planté, Compt. rend. 95. p. 418. 1882.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXI.

zu Grunde; mittelst derselben wurde entweder der Widerstand aus den beobachteten Grössen der electromotorischen Kraft, der Klemmspannung und der Intensität berechnet (v. Waltenhofen), oder es wurde die Klemmspannung, die Intensität und der Widerstand gemessen und daraus die electromotorische Kraft berechnet (Hallwachs). Ich stellte zunächst bei der Entladung verschiedene Versuche an, indem ich die Grössen k , e und i möglichst schnell hintereinander ablas und daraus $w = (e - k) / i$ berechnete.

Beobachtungsreihe I. Am 18. Mai 1886.

Zeit	e	k	i	$e - k$	w
3 ^h 30 ^m	1,992	1,963	0,278	0,029	0,104
3 45	1,990	1,961	0,278	0,029	0,104
4 0	1,989	1,960	0,278	0,029	0,104
4 10	1,987	1,958	0,278	0,029	0,104
4 20	1,985	1,943	0,276	0,042	0,152
4 30	1,983	1,927	0,273	0,056	0,205
4 40	1,978	1,918	0,272	0,060	0,221
4 46	—	Abfall	—	—	—
4 48	1,634	0,450	0,023	1,184	51,5
4 55	1,714	—	offen	—	—
5 0	1,977	—	offen	—	—
5 10	1,541	0,280	0,019	1,261	66,4
5 30	1,531	0,251	0,012	1,280	106,6

Hieraus würde sich ergeben, dass der Widerstand bei der Entladung zunächst constant ist; bei der allmählichen Abnahme der Klemmspannung nimmt er langsam zu, bis die Klemmspannung anfängt, plötzlich abzufallen, während dessen er schnell anzusteigen scheint. Wenn der Widerstand die aus der Formel $e = k - i \cdot w$ folgende Grösse wirklich hätte, so müsste er nach dem erfolgten Abfall der Klemmspannung nach der F. Kohlrausch'schen Methode mittelst Telephon und Wechselströmen zu messen sein. Die von mir angegebene Methode der Widerstandsbestimmung ist nach dem erfolgten Abfall der Klemmspannung nicht mehr anwendbar, da als Bedingung für deren Ausführbarkeit die Constanz der Säule vorausgesetzt werden muss. Um ein möglichst klares Bild von dem Verhalten des Widerstandes zu gewinnen, stellte ich während der Entladung von verschiedenen

Elementen zahlreiche Versuche in folgender Weise an. Zunächst beobachtete ich schnell hintereinander die Grössen i und k , sodann öffnete ich den Entladungsstrom, während das auf Spannungsmessung geschaltete Galvanometer noch den Ausschlag α_k für k anzeigte; beim Oeffnen wuchs der Ausschlag momentan auf α_e an, während er beim Schliessen sofort wieder den Ausschlag α_k ergab. Da nun der Rheostatenwiderstand so gewählt ist, dass dem einseitigen Ausschlage von 100 Scalentheilen eine Spannung von 2 Volt entspricht, so ist unmittelbar:

$$e - k = 2 (\alpha_e - \alpha_k) \text{ Volt,}$$

woraus dann für den inneren Widerstand des Elementes folgt:

$$w = \frac{2 (\alpha_e - \alpha_k)}{i} \text{ Ohm.}$$

Alsdann machte ich eine genaue Widerstandsbestimmung nach der oben beschriebenen Methode, solange die Klemmspannung ziemlich constant war; nachher suchte ich w mittelst Telephon und Wechselströmen zu messen.

Diese Beobachtungen wiederholte ich in geeigneten Intervallen während der ganzen Entladungsdauer und stellte aus den beobachteten Grössen folgende Versuchsreihen zusammen.

Beobachtungsreihe II. Am 28. Mai 1886.

Zeit	k	i	$e - k$	w berechn.	w gemess.
3 ^h 30 ^m	1,937	0,399	0,033	0,083	0,081
3 45	1,937	0,399	0,033	0,083	0,082
4 0	1,936	0,399	0,033	0,083	0,081
4 15	1,935	0,398	0,033	0,083	0,082
4 30	1,930	0,396	0,034	0,086	0,082
4 45	1,925	0,395	0,034	0,086	0,082
5 0	1,917	0,394	0,034	0,086	0,082
5 10	1,913	0,393	0,034	0,087	0,083
5 20	1,908	0,392	0,036	0,092	0,089
5 30	1,899	0,390	0,040	0,103	0,096
5 40	1,888	0,387	0,048	0,124	0,119
5 50	1,877	0,385	0,056	0,145	0,134
6 0	1,868	0,383	0,066	0,172	0,162
6 10	1,862	0,380	0,078	0,205	0,190
6 20	1,844	0,354	0,086	0,243	—
6 25	Die Klemmspannung fiel plötzlich ab.				
6 30	—	0,049	1,240	25,3	<0,5
6 37	—	0,030	1,414	47,1	<0,5

Beobachtungsreihe III. Am 8. Juni 1886.

Zeit	k	i	$e - k$	w berechn.	w gemess.
3 ^b 30 ^m	1,943	0,275	0,023	0,084	0,081
3 45	1,942	0,275	0,023	0,084	0,081
4 0	1,942	0,274	0,023	0,084	0,081
4 15	1,942	0,274	0,023	0,084	0,081
4 30	1,937	0,274	0,023	0,084	0,081
4 40	1,934	0,273	0,023	0,084	0,082
4 50	1,929	0,272	0,023	0,085	0,083
5 0	1,926	0,272	0,026	0,096	0,093
5 10	1,923	0,271	0,028	0,103	0,100
5 20	1,913	0,271	0,033	0,122	0,114
5 30	1,902	0,270	0,040	0,148	0,134
5 40	1,897	0,269	0,044	0,164	0,148
5 50	1,891	0,267	0,049	0,184	0,165
6 0	1,884	0,267	0,058	0,217	0,194
6 10	Abfall	0,264	0,840	3,18	<0,5
6 15	—	0,038	1,364	35,9	<0,5
6 18	—	0,021	1,398	66,6	<0,5
6 25	—	0,019	1,430	75,3	<0,5

Beobachtungsreihe IV. Am 26. Juni 1886.

3 ^b 0 ^m	1,938	0,395	0,030	0,076	0,074
3 10	1,937	0,395	0,030	0,076	0,073
3 20	1,936	0,395	0,030	0,076	0,074
3 30	1,936	0,395	0,030	0,076	0,073
3 40	1,934	0,394	0,029	0,074	0,074
3 50	1,932	0,393	0,030	0,076	0,074
4 0	1,932	0,394	0,030	0,076	0,075
4 10	1,931	0,394	0,030	0,076	0,074
4 20	1,930	0,393	0,030	0,076	0,074
4 30	1,928	0,392	0,030	0,077	0,073
4 40	1,928	0,392	0,030	0,077	0,074
4 50	1,927	0,391	0,030	0,077	0,074
5 0	1,925	0,391	0,030	0,077	0,074
5 10	1,924	0,390	0,030	0,077	0,074
5 20	1,921	0,386	0,030	0,078	0,075
5 30	1,921	0,382	0,031	0,081	0,077
5 40	1,915	0,372	0,032	0,086	0,084
5 50	1,910	0,368	0,037	0,101	0,097
6 0	1,907	0,367	0,045	0,123	0,113
6 10	1,893	0,366	0,051	0,139	0,137
6 20	1,884	0,364	0,056	0,154	0,152
6 30	1,879	0,360	0,064	0,178	0,170
6 40	1,863	0,353	0,067	0,190	0,183
6 50	1,799	0,349	0,083	0,238	0,229
7 0	—	0,343	0,120	0,350	<0,5
7 5	—	0,092	1,330	14,5	<0,5
7 8	—	0,027	1,410	52,2	<0,5
7 12	offen	$e = 1,563$	—	—	—
7 18	offen	$e = 1,621$	—	—	—

Sowohl aus Columnne 5 wie aus Columnne 6 der vorstehenden Tabellen geht hervor, dass der Widerstand bei der Entladung zunächst constant ist; darauf scheint er mit der allmählichen Abnahme der Klemmspannung etwas anzuwachsen, bis die Klemmspannung plötzlich abfällt.

Nach Columnne 5 scheint er dann aber ganz schnell anzusteigen, während die Messungen mittelst Telephon und Wechselströmen ganz unzweideutig ergaben, dass diese plötzliche Zunahme des Widerstandes in Wirklichkeit nicht stattfindet; wenngleich auch wegen des geringen Betrages eine genaue Widerstandsbestimmung mit dem Telephon nicht gelingen wollte, so betrug der Widerstand doch in allen Fällen unzweifelhaft weniger als 0,5 Ohm.

Aus den bisherigen Versuchen ist ebenfalls ersichtlich, dass nur die Stromstärke denselben jähen Abfall zeigt, wie die Klemmspannung, nicht aber die electromotorische Kraft des Elements, welche in allen von mir beobachteten Fällen nur eine verhältnissmässig geringe Abnahme zeigte.

Um hierüber näheren Aufschluss zu erhalten, bestimmte ich während der Entladung von verschiedenen Elementen die electromotorische Kraft und die Klemmspannung möglichst schnell hintereinander.

Beobachtungsreihe V.

Am 10. Juli 1886.

Zeit	k	e	Zeit	k	e
4 ^h 0 ^m	1,973	2,005	5 ^h 40 ^m	1,943	1,983
4 10	1,972	2,004	5 50	1,941	1,983
4 20	1,970	2,002	6 0	1,931	1,975
4 30	1,966	1,999	6 10	1,916	1,973
4 40	1,962	1,997	6 20	1,910	1,972
4 50	1,961	1,994	6 30	1,908	1,970
5 0	1,959	1,992	6 40	1,896	1,957
5 10	1,956	1,991	6 50	1,350	1,951
5 20	1,954	1,988	6 55	0,112	1,573
5 30	1,951	1,986	7 0	0,068	1,545

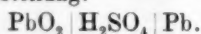
Beobachtungsreihe VI. Am 14. Juli 1886.

Zeit	k	e	Zeit	k	e
10 ^h 0 ^m	1,925	1,970	12 ^h 30 ^m	1,883	1,920
10 15	1,921	1,963	12 35	1,864	1,910
10 30	1,918	1,958	12 40	1,846	1,896
10 45	1,916	1,952	12 45	1,834	1,888
11 0	1,913	1,950	12 50	1,812	1,865
11 15	1,910	1,948	12 55	1,750	1,794
11 30	1,907	1,945	12 57	1,390	1,812
11 45	1,904	1,943	1 0	1,142	1,802
12 0	1,897	1,941	1 5	0,655	1,62
12 5	1,895	1,941	1 6	offen	1,65
12 10	1,894	1,939	1 7	offen	1,72
12 15	1,893	1,938	1 8	offen	1,76
12 20	1,889	1,930	1 10	offen	1,789
12 25	1,887	1,925	1 15	offen	1,814

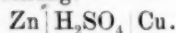
Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, dass die electromotorische Kraft ebenso wie die Klemmspannung zuerst ganz allmählich abnimmt; öffnet man jedoch während des jähen Abfalles der Klemmspannung den Entladungsstromkreis, so zeigt das Galvanometer momentan eine electromotorische Kraft an, die nicht um sehr viel von der früheren Grösse differirt und sogar allmählich wieder zu der früheren Höhe anwächst, wie dies aus den Tabellen I und VI hervorgeht.

Wenn aber die Klemmspannung eines Elementes plötzlich so stark abnimmt, während die electromotorische Kraft des offenen Elementes noch eine so beträchtliche Grösse besitzt, so ist dies nach meiner Ansicht — da der innere Widerstand diesen jähen Abfall erwiesenermassen nicht herbeiführt — durch das Auftreten von Polarisationserscheinungen durch frei auftretende electrolytische Gase zu erklären.

Die electromotorische Kraft eines Secundärelementes mit Bleisuperoxyd- und Bleielectroden beruht auf der galvanischen Zusammenstellung:

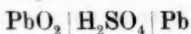


Abgesehen von der besonderen Art der Herstellung ist dieselbe im Princip durchaus nicht verschieden von der galvanischen Zusammenstellung:



Geht aber durch die letztere Zelle ein Strom hindurch, so tritt Wasserzersetzung ein, und die an den Electroden frei auftretenden Gase rufen bald eine electromotorische Kraft der Polarisirung hervor, welche sich von der ursprünglichen electromotorischen Kraft der Säule subtrahirt und so eine beträchtliche Schwächung des Stromes herbeiführt.

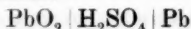
Es liegt daher die Frage nahe, wie es sich mit diesen Gasen bei der Entladung des Elementes:



verhält.

Der Entladungsstrom zersetzt Wasser, indem er an der PbO_2 -Electrode Wasserstoff und an der Pb-Electrode Sauerstoff abscheidet; die electrolytischen Gase werden aber in statu nascendi sofort wieder gebunden, indem sie auf die positive Electrode reducirend und auf die negative oxydirend einwirken. So lange dies aber in Wirklichkeit der Fall ist, so lange also die electrolytischen Gase im Moment ihrer Entstehung wieder unschädlich gemacht werden, können sie — abgesehen etwa von einem ganz geringen Betrage — keine electromotorische Gegenkraft hervorrufen.

Das Secundärelement:



unterscheidet sich eben dadurch so vortheilhaft von den andern galvanischen Zusammenstellungen, dass in ihm durch die Natur der Electroden selbst die Polarisirung aufgehoben ist, wenigstens in der verhältnissmässig sehr langen Zeit, während der die Klemmspannung constant bleibt.

Wenn aber die Klemmspannung anfängt, plötzlich so stark abzufallen, so rührt dies meines Erachtens daher, dass die Electroden die entwickelten Gase nicht mehr völlig zu binden vermögen, sodass dieselben sich nun in freiem Zustande auf ihnen befinden können und daher eine electromotorische Gegenkraft veranlassen müssen. Da jedoch, wie es das Wesen der Polarisirung bedingt, gleichzeitig auch die Stromstärke bedeutend abfallen muss, und da die polarisirenden Gase beständig fortgeschafft¹⁾ werden, so wird in dem

1) Vgl. G. Wiedemann, Electricität. 2. § 880. p. 799.

Schliessungskreise immer noch ein, allerdings weit schwächerer Strom übrig bleiben, der dann allmählich die völlige Entladung herbeiführt. Oeffnet man aber nach dem jähen Abfall der Klemmspannung den Entladungsstromkreis, so hört die Gasentwicklung sofort auf, und die Potentialdifferenz der offenen Säule erreicht momentan wieder eine Grösse, die von dem aus der Formel $e = k - i \cdot w$ berechneten Werth ganz bedeutend abweicht, und zwar muss diese Abweichung gleich dem wirksamen Betrage der electromotorischen Gegenkraft sein.

Wenn die electromotorische Kraft zu ihrem früheren Betrage schliesslich erst ganz langsam wieder anwächst, so kann dies meiner Ansicht nach seinen Grund nur darin haben, dass die electrolytischen Gase nicht sofort wieder gänzlich verschwinden, sondern dass die letzten Spuren derselben nur ganz allmählich von den Electroden oder auch von der Flüssigkeit gebunden werden.

Wenn also bei der Entladung eines Secundärelementes mit einer entsprechenden Stromstärke die Klemmspannung zunächst ziemlich constant bleibt und dann plötzlich abfällt, so hängt der jähe Abfall nach obigen Ausführungen damit zusammen, dass die Electroden so weit oxydirt, resp. desoxydirt sind, dass sie die electrolytischen Gase nicht mehr in statu nascendi sofort zu absorbiren vermögen. Nur in der Annahme der daraus resultirenden Polarisation scheint mir ein genügender Erklärungsgrund dafür gefunden zu werden, dass, während die Klemmspannung plötzlich so jäh abfällt, die electromotorische Kraft unmittelbar nach dem Oeffnen des primären Stromkreises gemessen, nur eine verhältnissmässig geringe Abnahme zeigt und ausserdem bei offenem Element bald wieder die frühere Grösse erreicht. Vgl. die Tabellen I und VI.

Wird ein Element mit einer unverhältnissmässig hohen Stromstärke entladen, so ist von vorn herein zu erwarten, dass die Klemmspannung plötzlich abfallen wird, ohne dass das Element völlig entladen ist; denn die erwähnte, durch die frei auftretenden Gase hervorgerufene Gegenkraft wirkt der electromotorischen Kraft entgegen, oder, wie man sich

die Sache auch vorstellen kann, die frei auftretenden Gase verändern die wirksame Oberfläche der Electroden so, dass sie sich annähernd indifferent gegeneinander verhalten. Dass die Menge der entwickelten Gase wirklich den Abfall der Klemmspannung beeinflusst, ging bei verschiedenen Versuchen daraus hervor, dass die Klemmspannung eines mit grosser Stromstärke entladene Elementes nach dem bereits erfolgten jähen Abfall sofort wieder bedeutend zunahm, wenn in den Entladungsstromkreis mehr Widerstand eingeschaltet¹⁾ wurde. Diese Zunahme war ganz ausserordentlich viel grösser als diejenige, welche der innere Widerstand des Elementes an und für sich bedingt.

Wenn man bei einem Elemente, das mit einer so hohen Stromintensität entladen wurde, den Stromkreis gleich nach dem jähen Abfall der Klemmspannung unterbricht und das Element einige Zeit offen stehen lässt, so bleibt bei einer weiteren Entladung die Klemmspannung eine Zeit lang constant; man erhält dann die sogenannten Rückstandsentladungen, die schon von Planté beobachtet²⁾ worden sind. Dieselben finden in dem Auftreten der oben erwähnten electromotorischen Gegenkraft einen einfachen Erklärungsgrund, indem bei dem offenen Elemente die polarisirenden Gase allmählich wieder absorbirt werden.

Aus den bisher angeführten Versuchen geht hervor, dass die electromotorische Kraft des offenen Elementes nur so lange die aus der Formel $k = e - i \cdot w$ folgende Grösse besitzt, als die an den Electroden auftretenden Gase in statu nascendi wieder gebunden werden. Sobald aber die nascirenden Gase auf diese Weise nicht mehr unschädlich gemacht werden, beeinflussen sie dadurch, dass sie die Electroden in freiem Zustande bedecken, das electromotorische Verhalten zu einander; da dieselben mit der Unterbrechung des Stromkreises sofort fast gänzlich wieder verschwinden³⁾, so muss jetzt natürlich die electromotorische Kraft des offenen Ele-

1) Vgl. G. Wiedemann, Electricität. 2. § 883. p. 802.

2) G. Planté, Recherches sur l'Électricité.

3) Vgl. G. Wiedemann, Electricität. 2. § 883. p. 802.

menten einen ganz anderen Werth haben, als sich aus obiger Formel ergeben würde.

Zu einem ganz analogen Resultat gelangte ich bei der Ladung von Secundärelementen bezüglich der Formel:

$$K = E + J \cdot W.$$

Um hier gleich von vorn herein einen etwaigen Einfluss auf die Klemmspannung durch Aenderung des inneren Widerstandes richtig beurtheilen zu können, nahm ich bei verschiedenen Versuchen während der Ladung von Zeit zu Zeit Widerstandsbestimmungen vor und fand, dass der Widerstand während der Ladung wesentlich stets denselben Werth behält, welches Resultat auch von Hallwachs gefunden war.

Ich bestimmte nun während der Ladung von verschiedenen Elementen die Grössen J und K , nachdem ich W vorher genau gemessen hatte; daraus wurde dann die Grösse E nach der Formel:

$$E = K - J \cdot W$$

berechnet und ausserdem die electromotorische Kraft der offenen Säule von Zeit zu Zeit beobachtet.

Beobachtungsreihe VII. Am 19. October 1886.

Zeit	J	K	E berechnet	E beobachtet	Gasentwickelung
4 ^h 0 ^m	0,727	2,115	2,071	—	
4 5	0,711	2,140	2,097	—	
4 10	0,709	2,148	2,105	2,100	
4 15	0,706	2,152	2,110	—	
4 20	0,701	2,160	2,118	—	
4 30	0,695	2,172	2,130	—	
4 40	0,684	2,191	2,150	—	
4 45	0,672	2,200	2,160	2,143	
4 50	0,658	2,238	2,199	—	an der negativen Electrode
4 55	0,638	2,261	2,223	—	
5 0	0,635	2,282	2,244	—	
5 5	0,628	2,310	2,272	—	an der positiven Electrode
5 10	0,623	2,346	2,309	2,201	
5 20	0,615	2,420	2,383	—	an beiden Electroden stark
5 30	0,610	2,458	2,421	2,204	
5 40	0,605	2,475	2,439	—	
5 50	0,602	2,495	2,459	2,206	
6 0	0,592	2,500	2,464	—	
6 10	0,590	2,507	2,472	2,203	
6 20	0,590	2,510	2,475	—	
6 30	0,589	2,510	2,475	2,207	

Beobachtungsreihe VIII. Am 27. October 1886.

Zeit	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>E</i> berechnet	<i>E</i> beobachtet	Gasentwickelung
9 ^h 15 ^m	—	2,019	1,980	—	
9 16	—	2,077	2,038	—	
9 17	—	2,093	2,054	—	
9 18	—	2,105	2,066	—	
9 19	—	2,110	2,071	—	
9 20	0,653	2,114	2,075	—	
9 25	0,642	2,127	2,088	—	
9 30	0,637	2,131	2,093	—	
9 45	0,634	2,140	2,102	—	
10 0	0,631	2,150	2,112	—	
10 15	0,630	2,160	2,122	—	an der negativen Electrode
10 20	0,628	2,178	2,140	—	
10 25	0,626	2,184	2,146	—	
10 30	0,623	2,190	2,153	—	
10 40	0,617	2,204	2,167	2,134	
10 50	0,613	2,212	2,175	—	
11 0	0,605	2,222	2,186	—	
11 10	0,601	2,233	2,197	—	
11 20	0,595	2,248	2,212	—	
11 30	0,585	2,291	2,256	—	
11 40	0,575	2,345	2,310	—	an der positiven Electrode
11 50	0,561	2,371	2,337	2,203	
12 0	0,556	2,401	2,368	—	
12 15	0,545	2,433	2,400	—	
12 30	0,536	2,456	2,424	2,206	an beiden Electroden stark
12 45	0,529	2,473	2,441	—	
1 0	0,524	2,484	2,453	2,204	
1 15	0,520	2,496	2,465	—	
1 30	0,514	2,504	2,473	2,207	
1 45	0,510	2,510	2,479	—	
2 0	0,510	2,510	2,479	2,205	

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass die Grösse:

$$E = K - J \cdot W$$

zunächst fortwährend zunimmt; öffnet man aber den Stromkreis während der Ladung, so findet man, dass die electromotorische Kraft des offenen Elementes nur so lange mit der berechneten Grösse übereinstimmt, als keine Gasentwicklung an den Electroden sichtbar wird.

Man kann sich diese Erscheinung einfach in folgender Weise erklären. Der Ladungsstrom entwickelt an der negativen Electrode Wasserstoff, an der positiven Sauerstoff; die electrolytischen Gase können aber auch hier, ebenso wie bei

der Entladung, so lange nicht zu einer besonderen electromotorischen Wirksamkeit gelangen, als sie in statu nascendi an den Electroden wieder gebunden werden. Wie die bei der Entladung oxydirte negative Electrode den electrolytischen Wasserstoff verbraucht, um selbst reducirt zu werden, so absorbirt jetzt auch umgekehrt die positive Platte den nascirenden Sauerstoff, indem sie selbst höher oxydirt wird.

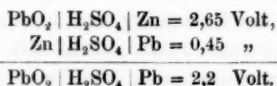
Sobald aber die Electroden nicht mehr im Stande sind, die electrolytischen Gase im Moment ihrer Entstehung zu binden, werden dieselben die Electroden in freiem Zustande bedecken und so das electromotorische Verhalten derselben beeinflussen.

Nachdem ich dieses Resultat festgestellt hatte, war ich gleichzeitig auf Grund zahlreicher Versuche mit den verschiedensten Elementen, die unter den verschiedensten Bedingungen untersucht wurden, zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Electroden ebensowohl bei der Entladung, wie bei Ladung je nach dem Zustande, in dem sich jede derselben gerade befindet, sehr verschiedenartige Veränderungen erleiden können, woraus dann natürlich auch die mannigfachsten Aenderungen der electromotorischen Kraft resultiren müssen. Um überhaupt zu einem klaren Urtheil über die Veränderungen der Electroden zu gelangen, habe ich einer Untersuchung der Herren Streintz und Aulinger¹⁾ einige Daten entnommen und in Verbindung mit meinen eigenen Untersuchungen zu weiteren Folgerungen benutzt, die wohl geeignet sein dürften, auf die Vorgänge sowohl bei der Ladung, als bei der Entladung von Secundärelementen einiges Licht zu werfen.

Streintz und Aulinger fanden die Potentialdifferenz von Zink und Blei, mittelst eines Edelmann'schen Quadrant-electrometers gemessen, zu 0,45 Volt, wenn das Blei rein metallisch, dagegen zu 0,75 Volt, wenn es etwas oxydirt, und zu - 0,29 Volt, wenn es mit electrolytischem Wasserstoff bedeckt war. Ferner haben die genannten Herren die Potentialdifferenz von superoxydirtem Blei und Zink zu etwa 2,65 Volt ermittelt.

1) Streintz u. Aulinger, Wied. Ann. 27. p. 178. 1886.

Aus diesen Daten folgt ohne weiteres, dass die Potentialdifferenz von Bleisuperoxyd und Blei etwa 2,2 Volt betragen muss, wenn das Blei sich in rein metallischem Zustande befindet; denn:



Ferner folgt aus obigen Zahlen, dass selbst eine schwache Oxydation des Bleies schon im Stande ist, die Potentialdifferenz bis auf 1,9 Volt zu erniedrigen, wie andererseits die Gegenwart von electrolytischem Wasserstoff die Potentialdifferenz bis auf 2,9 Volt zu steigern vermag. Für die Wirksamkeit der Secundärelemente ergibt sich daher ganz unzweifelhaft das Resultat, dass die Electroden nur so lange Bleisuperoxyd und reines Blei sein können, als die electromotorische Kraft etwa 2,2 Volt beträgt. Diese Grösse aber besitzt die electromotorische Kraft erfahrungsmässig nur einige Zeit nach der Unterbrechung des Ladungsstromes; hat das Element eine Zeit lang offen gestanden, oder ist auch nur kurze Zeit ein schwacher Entladungsstrom hindurchgegangen, so zeigt dasselbe nur noch eine electromotorische Kraft von ca. 2 Volt. Dies ist auf Grund der obigen Erörterungen dadurch zu erklären, dass die bei der Ladung metallisch gemachte negative Electrode allmählich eine schwache Oxydation erfährt. Während der bei der Entladung ausgeschiedene Wasserstoff zunächst genügend Sauerstoff vorfindet, um mit ihm Wasser zu bilden, sodass die positive Electrode in ihrem Verhalten nicht wesentlich verändert wird, sind die Verhältnisse an der negativen Electrode ganz andere; letztere wird durch den electrolytischen Sauerstoff allmählich schwach oxydirt; sie wird sich daher anders electromotorisch verhalten müssen, als in rein metallischem Zustande.

Aus den von Streintz und Aulinger angegebenen Zahlenwerthen ergibt sich als Potentialdifferenz für Bleisuperoxyd und Blei, welches an der Luft gelegen hat und daher mit einer schwachen Oxydschicht überzogen ist, der Werth von 1,9 Volt. Hierbei ist jedoch wohl zu berücksichtigen,

sichtigen, dass, wie sich von vorn herein erwarten lässt, die Dicke der Oxydschicht, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, die Potentialdifferenz beeinflussen muss.

Bei allen meinen Versuchen betrug die electromotorische Kraft zu Anfang der Entladung annähernd 2 Volt und sank mit der Entladungsdauer, also auch mit der zunehmenden Oxydation ganz langsam bis zu dem jähen Abfall der Klemmspannung, wie sich dies aus den Tabellen V und VI erkennen lässt. Beide Versuchsreihen zeigen auch, wie verschieden die Aenderung der electromotorischen Kraft bei verschiedenen Elementen sein kann; während bei dem einen Element die anfängliche electromotorische Kraft 2,005 Volt beträgt und der steile Abfall der Klemmspannung bereits erfolgt, wenn die electromotorische Kraft noch einen Werth von 1,95 Volt besitzt, beträgt die anfängliche electromotorische Kraft in dem anderen Falle nur 1,97, und die Klemmspannung beginnt erst ihren jähen Abfall bei 1,8 Volt. Diese Verhältnisse waren nicht einmal für ein und dasselbe Element constant, sondern änderten sich mit den jeweiligen Versuchsbedingungen und dem Zustande des Elementes.

Wenn man a priori erwägt, welche besonderen Umstände die Abnahme der electromotorischen Kraft so zu beeinflussen vermögen, so sind die beiden Fälle wohl zu unterscheiden, dass entweder die positive oder die negative Electrode den Abfall bedingt.

Wie die negative Electrode zu sehr oxydirt sein kann um in der früheren Weise electromotorisch zu wirken, ebenso kann auch der Fall eintreten, dass die positive Electrode so sehr desoxydirt ist, um ihrerseits den Abfall der Klemmspannung herbeizuführen. Da nun je nach den besonderen Umständen der eine oder der andere Fall für sich allein oder auch beide gleichzeitig eintreten können, so wird danach die Aenderung der electromotorischen Kraft immer eine andere sein; diese Erscheinungen werden daher so verwickelt, dass man zu einem genaueren Urtheil darüber nur gelangen kann, wenn man das besondere Verhalten einer jeden Electrode unter möglichst zu variirenden Versuchsbedingungen beobachtet, welche von mir selbst theilweise angestellten

Untersuchungen mich indessen hier zu weit führen würden. Die von Streintz und Aulinger in dieser Hinsicht angestellten Untersuchungen¹⁾ genügen leider schon deshalb nicht, weil bei ihnen offenbar nur die negative Electrode den Verfall bedingte, weshalb auch für die von den Genannten ausgesprochene Schlussfolgerung kein Anspruch auf allgemeine Gültigkeit erhoben werden kann. Es würde sich daraus einfach die praktische Forderung ergeben, dass man die wirksame Oberfläche der negativen Electrode im Vergleich zu der der positiven vergrößert; dies lässt sich aber in der That durch eine zweckmässige Formirung erreichen, ohne dass das Bleigewicht des Accumulators dadurch wesentlich erhöht wird.

In ähnlicher Weise verwickelt gestalten sich auch die Vorgänge bei der Ladung, bei welcher sich jedoch der Umstand als von besonderem Vortheil erweist, dass hier das Auftreten der freien Gase dauernd und mit den Augen deutlich wahrnehmbar ist. Bei der Entladung wird eben durch das Auftreten von freien Gasen der Strom selbst, die Ursache der Gasentwicklung, derartig geschwächt, dass die Gase niemals sichtbar werden können. Bei dieser Gelegenheit will ich wenigstens nicht unerwähnt lassen, dass bei den Entladungen mit verhältnissmässig hoher Stromstärke ganz deutliche Wallungen an den Electroden wahrnehmbar wurden, deren Grund wohl darin zu suchen ist, dass das bei der Entladung mit grosser Stromintensität in reichlichem Maasse entwickelte Wasser sich nicht sofort mit der Säure vermischt und so die Erscheinung der Schlieren zeigt.

Während die frei auftretenden Gase bei der Entladung die Klemmspannung bald auf ein Minimum herabdrücken müssen, sind die Verhältnisse bei der Ladung gerade die umgekehrten, indem hier die frei auftretenden Gase die Klemmspannung vergrößern. Der für die Entladung angewandten Schlussweise analog kann man auch bei der Ladung aus dem Verhalten der electromotorischen Kraft Rückschlüsse auf die Natur der Electroden machen, die dann noch durch

1) Streintz u. Aulinger, Wied. Ann. 27. p. 178. 1886.

die an den einzelnen Electroden wahrnehmbare Gasentwicklung unterstützt werden.

Aus zahlreichen Versuchen folgt, dass die electromotorische Kraft fast unmittelbar nach Beginn der Ladung einen Werth von etwa 2 Volt zeigt. Wie aus den Tabellen VII und VIII ersichtlich, nimmt diese Grösse langsam zu bis 2,2 Volt, was nach den früheren Erörterungen ganz erklärlich ist, da nun die negative Electrode durch den nascirenden Wasserstoff allmählich immer mehr den metallischen Charakter wieder erhält. Besitzt die aus der Formel $K = E + J \cdot W$ berechnete Grösse E einen höheren Werth, so ist dies stets eine Folge von frei auftretenden Gasen; diese Grösse nimmt dann je nach der Stärke der Gasentwicklung bis zu einem Maximum zu, welches seinerseits selbst von dem Zustande der Electroden abhängt. Während dieses Maximum bei den Versuchen VII und VIII etwa bei 2,5 Volt eintrat, beobachtete ich bei anderen Versuchen auch grössere Werthe, und zwar bis hinauf zu 2,9 Volt, welche Grösse sich namentlich dann ergab, wenn beide Platten sich noch in verhältnissmässig natürlichem Zustande befanden; überhaupt scheint mir dies Maximum um so grösser zu sein, je weniger gut die Electroden formirt sind. Um sich über die Vorgänge bei der Ladung ein zutreffendes Urtheil zu bilden, wäre es ebenfalls erforderlich, das electromotorische Verhalten der einzelnen Electroden zu untersuchen. Da jedoch aus allen meinen Versuchen das Resultat unzweifelhaft hervorgeht, dass die frei auftretenden Gase für die Entladungsarbeit des Secundärelementes fast völlig verloren¹⁾ sind, so würde eine solche Untersuchung kein genügendes Interesse bieten.

Wie auch aus den Tabellen VII und VIII hervorgeht, verschwindet die durch die freien Gase verursachte Zunahme der electromotorischen Kraft mit der Unterbrechung des primären Stromkreises fast vollständig, indem die Potentialdifferenz alsbald den Werth von etwa 2,2 Volt erreicht, ein Beweis, dass die Electroden nur Bleisuperoxyd und rein metallisches Blei sein können. Dass diese Grösse manchmal

1) Vgl. Streintz u. Aulinger, l. c. p. 183.

unmittelbar nach dem Oeffnen des Ladungsstromes einen höheren Werth zeigt, rührt jedenfalls daher, dass die letzten Spuren der freien Gase erst allmählich wieder gebunden werden. Die electromotorische Kraft sinkt aber auch dann bis auf etwa 2 Volt herab, wenn das Element einige Zeit offen steht, hierfür ist nach meiner Ansicht ein einfacher Erklärungsgrund darin zu finden, dass die bei der Ladung durch den electrolytischen Wasserstoff rein metallisch gemachte negative Electrode durch die Schwefelsäure schwach oxydirt werden muss.

Ueber den Nutzeffect von Secundärelementen. — Der grösste Vorzug der Secundärbatterien gegenüber den anderen galvanischen Batterien besteht bekanntermassen darin, dass dieselben im Zustande der Erschöpfung immer wieder neu geladen und so mit verhältnissmässig geringem Aufwande wieder in den Zustand ihrer früheren Wirksamkeit versetzt werden können. Dazu ist nur nöthig, einen primären Strom durch das Element hindurchzuschicken, der einer beliebigen Kraftquelle entnommen werden kann. Um den „Nutzeffect“ oder „das electriche Güteverhältniss“ eines Secundärelementes zu ermitteln, hat man einfach das Verhältniss¹⁾ der bei der Entladung erhaltenen nutzbaren Arbeit zu der bei der Ladung aufgewendeten Gesamtarbeit aufzustellen. Die bei der Entladung erhaltene nutzbare Arbeit lässt sich ausdrücken durch:

$$\int_0^t i.k.dt,$$

und die bei der Ladung aufgewendete Totalarbeit ist:

$$\int_0^T J.K.dT; \text{ es ist also: } \gamma = \frac{\int_0^t i.k.dt}{\int_0^T J.K.dT}$$

das electriche Güteverhältniss. Falls nun ebensowohl bei der Ladung, als bei der Entladung keine Verluste vorkämen,

1) Vgl. Hallwachs, Inauguraldissertation. p. 18; Wied. Ann. 22. p. 84. 1884. Ferner Aron, Electrotechn. Zeitschr. 4. p. 342. 1883.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXI.

so würde genau eine der bei der Entladung erhaltenen Arbeit gleiche Arbeitsmenge genügen, um die Elemente auf den status quo ante zu versetzen; es würde dies einen Nutzeffect von 100 Proc. ergeben.

Bei der Entladung kann aber schon deshalb nicht alle bei der Ladung aufgewendete Arbeit wieder nutzbar gemacht werden, weil der innere Widerstand bei der Ladung den Spannungsverlust von $J.W$ und bei der Entladung einen solchen von $i.w$ Volt veranlasst. Es wird daher die Klemmspannung beim Laden diejenige beim Entladen etwas übertreffen. Für die praktische Ausführung von Secundärbatterien ergibt sich daher ganz naturgemäss die Forderung, den inneren Widerstand möglichst klein zu machen.

Ganz bedeutende Verluste treten ein, wenn die electrolytischen Gase in freiem Zustande an den Electroden auftreten. Dies kann einerseits dadurch verursacht werden, dass die Stromstärke im Verhältniss zur wirksamen Oberfläche der Electroden zu gross ist, woraus sich die praktische Forderung ergibt, die „Stromdichte“ unterhalb einer gewissen Grenze zu halten, welche übrigens bei den verschiedenen Elementen ganz verschieden sein kann. Andererseits können aber die freien Gase auch bei Beobachtung der richtigen Stromdichte auftreten, wenn nämlich die Ladung nicht rechtzeitig unterbrochen wird, da dann die Electroden so weit oxydirt, resp. reducirt sind, dass sie die entwickelten Gase nicht mehr völlig zu binden vermögen. Sobald aber die entwickelten Ionen bei der Ladung nicht mehr in statu nascenti sofort wieder gebunden werden, sondern frei entweichen, sind sie nicht nur für die Entladungsarbeit verloren, sondern sie bewirken, was noch weit schlimmer ist, eine Zunahme der Klemmspannung, welche aber sofort mit der Unterbrechung des primären Stromkreises verschwindet und daher nur einen nutzlosen besonderen Aufwand an Energie erfordert; wie von vorn herein zu erwarten war und zudem noch aus den Tabellen VII und VIII ersichtlich ist, sinkt die Stromintensität der Zunahme der Klemmspannung entsprechend, da sich ja die electromotorische Kraft der Secundärbatterie von derjenigen der primären Stromquelle subtrahirt.

Es ist daher im Interesse eines guten Nutzeffectes unbedingt geboten, bei der Ladung gehörige Rücksicht darauf zu nehmen, dass keine freien Gase an den Electroden auftreten können. Bei verschiedenen Elementen, deren negative Electrode mit 20-procentiger Salpetersäure behandelt war, gelang es mir, bei Einhaltung der richtigen Stromdichte dem Element eine grössere Ladung so zu ertheilen, dass die Klemmspannung beim Laden diejenige beim Entladen nur um wenig mehr als $J.W + i.w$ übertraf, ein Resultat, welches auf Grund obiger Erwägungen über den Einfluss der Oxydations-schicht nicht mehr überraschen kann.

Auch bei der Entladung hat die Stromdichte einen grossen Einfluss auf das electriche Güteverhältniss, da nach den früheren Erörterungen die Electroden um so mehr ausgenutzt werden, je länger sie die electrolytischen Gase zu binden vermögen. Ferner treten bei den Secundärbatterien bedeutende Verluste dadurch ein, dass, wie Gladstone und Tribe¹⁾ zeigten, locale Ströme zwischen dem Bleisuperoxyd und dem Blei der Anode auftreten, die nicht nur, während das Element nach der Ladung offen steht, sondern sogar während der Ladung und Entladung selbst Verluste verursachen können. Diese „Localaction“, vielleicht noch in Verbindung mit einer directen Einwirkung der Schwefelsäure auf die Electroden, vermag ein Element mit der Zeit unwirksam zu machen, auch ohne dass ein Entladungsstrom hindurchgegangen ist.

Daraus geht auch ohne weiteres hervor, dass der Nutzeffect um so höher sein wird, je kleiner die zwischen der Ladung und Entladung liegende Zeitdauer ist.

Während alle anderen Verluste bei Berücksichtigung obiger Ausführungen in ziemlich befriedigendem Maasse vermieden werden können, handelt es sich bei der Localaction um einen Verlust, der in der Natur der Electroden selbst begründet ist, und der daher, wenn dies überhaupt möglich, nur durch eine geeignete Herstellung der Electroden selbst zu verhüten sein wird.

1) Gladstone u. Tribe, The Chemistry of the secondary batteries of Planté and Faure.

Dass alle Verluste auf ein Minimum reducirt werden können, geht daraus hervor, dass sich bei einigen, ohne irgend welche sichtbare Gasentwicklung geladenen Elementen ein Nutzeffect von 87 bis 92 Proc. ergab.

Wenn man hierbei berücksichtigt, dass die von mir untersuchten Elemente nur eine geringe Oberfläche und daher einen sehr hohen inneren Widerstand hatten, so sieht man, dass es möglich sein wird, einen Nutzeffect von etwa 95 Proc. zu erzielen. Freilich ist hierbei wohl zu erwägen, dass die Entladung fast immer unmittelbar auf die Ladung folgte, weshalb die Verluste durch Localaction überhaupt nur sehr gering waren, und dass ausserdem die Ladung sowohl als die Entladung mit der grössten Sorgfalt geschah.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch einige Bemerkungen darüber, inwiefern die galvanische Polarisation für die Wirksamkeit der Secundärbatterien in Frage kommt. Während verschiedene Autoren diese Frage einfach unberührt lassen, sagt v. Reichenbach in der Schlussbemerkung zu seiner Uebersetzung der oben citirten Schrift von Gladstone und Tribe, dass die sogenannte galvanische Polarisation für die Wirksamkeit des Secundärelementes fast gar keine Bedeutung habe. Dem gegenüber sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass man bei der Entscheidung obiger Frage die folgenden zwei Arten¹⁾ von Polarisation zu unterscheiden hat:

- 1) Die durch die electrolysirende Wirkung des Stromes ausgeschiedenen Stoffe wirken selbst electromotorisch, und
- 2) die Electroden werden durch die an ihnen ausgeschiedenen Ionen secundär so verändert, dass sie anders electromotorisch wirken, als vorher.

Der erste Fall ist im wesentlichen der Vorgang beim Wasserzersetzungsapparat mit Platinelectroden, wo die Ionen Wasserstoff und Sauerstoff selbst electromotorisch wirken; dagegen kommt die zweite Art bei den Secundärelementen so lange in Betracht, als die Gase im Moment ihrer Ent-

1) Vgl. G. Wiedemann, 2. § 707. p. 639.

stehung wieder gebunden werden; sobald dies aber nicht mehr der Fall ist, tritt die erste Art der Polarisation hinzu.

In den meisten bisher betrachteten Fällen, so z. B. unzweifelhaft bei den Versuchen von Streintz und Aulinger, sind beide Arten von Polarisation eingetreten. Aus meinen Versuchen geht aber zweifellos das Resultat hervor, dass für den Nutzeffect nur die zweite Art von Polarisation Bedeutung hat, während die Polarisation durch freie Gase nur Arbeitsverluste herbeiführt und daher möglichst ganz vermieden werden muss.

Sofern man also die Bezeichnung „Polarisation“ nicht auf den Fall beschränken will, wo die freien Gase selbst electromotorisch wirken, sondern wenn die Gültigkeit derselben sich auch auf den Fall erstreckt, wo die Electroden durch die nascirenden Gase in ihrem electromotorischen Verhalten secundär verändert werden, kann man den Secundärelementen mit vollem Rechte den Namen „Polarisationselemente“ beilegen.

Hrn. Prof. Dr. W. Kohlrausch sage ich sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit als auch für die Liberalität, mit der er mir die für die Versuche erforderlichen Apparate und Materialien zur Verfügung stellte, meinen herzlichsten Dank.

Electrotechnisches Institut d. Kgl. Techn. Hochschule zu Hannover, Januar 1887.

VI. Ueber sehr schnelle electrische Schwingungen; von H. Hertz.

(Hierzu Taf. III Fig. 28–29.)

Die electrischen Oscillationen geöffneter Inductionsapparate haben eine Schwingungsdauer, welche nach Zehntausendtheilen der Secunde gemessen werden kann.¹⁾ Etwa hundertmal schneller erfolgen die Schwingungen oscillirender Flaschenentladungen, wie sie Feddersen beobachtete.

1) Für die Litteratur siehe Colley, Wied. Ann. 26. p. 432. 1885.

Schnellere Schwingungen noch als diese lässt die Theorie als möglich voraussehen in gutleitenden ungeschlossenen Drähten, deren Enden nicht durch grosse Capacitäten belastet sind, ohne dass freilich die Theorie zu entscheiden vermöchte, ob solche Schwingungen je in bemerkbarer Stärke thatsächlich erregt werden können. Gewisse Erscheinungen legten mir die Vermuthung nahe, dass Schwingungen der letztgenannten Art unter bestimmten Verhältnissen wirklich auftreten, und zwar in solcher Stärke, dass ihre Fernwirkungen der Beobachtung zugänglich werden. Weitere Versuche bestätigten meine Vermuthung, und es soll deshalb über die beobachteten Erscheinungen und die angestellten Versuche hier berichtet werden.

Die Schwingungen, um welche es sich dabei handeln wird, sind wiederum etwa hundertmal schneller, als die von Feddersen beobachteten. Ihre Schwingungsdauer, freilich nur mit Hülfe der Theorie geschätzt, rechnet nach Hundertmillionteln der Secunde. Der Schwingungsdauer nach stellen sich demnach diese Schwingungen gerade in die Mitte zwischen die akustischen Schwingungen der ponderablen Körper und die Lichtschwingungen des Aethers. Hierin und in der Möglichkeit, dass ihre nähere Beobachtung für die Theorie der Electrodynamik nützlich werden kann, liegt das Interesse, welches sie bieten.

1. Einleitende Versuche.

Schaltet man in den Entladungskreis eines Inductoriums ausser der eigentlichen Funkenstrecke noch ein Riess'sches Funkenmikrometer ein, dessen Pole durch einen längeren metallischen Nebenschluss verbunden sind, so zieht die Entladung den Weg durch die Luftstrecke des Mikrometers dem Wege durch die metallische Leitung vor, sobald die Länge der Luftstrecke eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Diese Erfahrung ist nicht neu, sie liegt bekanntlich der Construction der Blitzableiter in den Telegraphenleitungen zu Grunde. Man darf erwarten, dass wenn der metallische Nebenschluss nur kurz und von kleinem Widerstande gewählt wird, dass dann die Funken im Mikrometer verschwinden werden. Thatsächlich

nimmt nun auch die Länge der zu erzielenden Funken ab mit der Länge des Nebenschlusses, aber zum völligen Erlöschen sind die Funken unter Umständen kaum zu bringen. Selbst wenn die beiden Kugeln des Mikrometers durch wenige Centimeter eines dicken Kupferdrahtes verbunden sind, lassen sich noch Fünkchen, wenn auch äusserst kurze beobachten. Unmittelbar zeigt dieser Versuch, dass im Moment der Entladung das Potential längs des Schliessungskreises schon auf wenige Centimeter hin um Werthe von Hunderten von Volts variirt, mittelbar gibt er Zeugniß von der ausserordentlichen Geschwindigkeit, mit welcher die Entladung einsetzt. Denn die Potentialdifferenz an den Mikrometerkugeln kann nur als eine Wirkung der Selbstinduction in dem metallischen Nebenschluss angesehen werden. Die Zeit, in welcher das Potential an der einen Kugel merkliche Aenderungen erleidet, ist von derselben Ordnung wie diejenige Zeit, in welcher sich diese Aenderungen bis zur zweiten Kugel durch eine kurze Strecke eines guten Leiters fortpflanzen. Zwar könnte man vermuthen, schon der Widerstand des Nebenschlusses bedinge bei der vielleicht grossen Stromdichtigkeit der Entladung die auftretende Potentialdifferenz der Mikrometerkugeln. Eine angenäherte Betrachtung der quantitativen Verhältnisse erweist diese Vermuthung als unzulässig, eine derartige Vermuthung aber wird überhaupt nicht aufgeworfen werden können bei den folgenden Versuchen. Wir schliessen wiederum das Funkenmikrometer durch eine gute metallische Leitung, etwa durch einen zum Rechteck gebogenen Kupferdraht von 2 mm Durchmesser und $\frac{1}{2}$ m Länge, aber wir fügen es nicht in den Entladungskreis des Inductoriums ein, sondern wir verbinden nur den einen Pol desselben mit einem beliebigen Punkte des Entladungskreises durch einen Zwischendraht. Fig. 23 gibt die Anordnung der Apparate; A stellt schematisch das Inductorium, B den Entlader, M das Mikrometer dar.¹⁾ Wir beobachten alsdann wieder während der Thätigkeit des Inductoriums einen Funkenstrom im Mikrometer, welcher unter Umständen eine Länge von mehreren

1) Die Figuren sind im Grundriss richtig im Verhältniss von $\frac{1}{50}$ der natürlichen Grösse gezeichnet.

Millimetern erreicht. Einmal zeigt nun dieser Versuch, dass im Augenblicke der Entladung nicht nur im eigentlichen Schliessungskreis, sondern auch in allen mit demselben verbundenen Leitern heftige electriche Bewegungen stattfinden. Zweitens aber zeigt er deutlicher, als der vorige Versuch, dass diese Bewegungen so schnell verlaufen, dass schon die Zeit, in welcher electriche Wellen kurze metallische Leiter durchsetzen, merklich in Betracht kommt. Denn man kann ja den Versuch nur in der Weise deuten, dass die vom Inductorium ausgehende Aenderung des Potentials um eine in Betracht kommende Zeit früher zu der Kugel 1, als zu der Kugel 2 gelangt. Bedenkt man, dass sich nach allem, was wir wissen, electriche Wellen in Kupferdrähten nahezu mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen, so kann die Erscheinung billig in Verwunderung setzen. Es erschien mir deshalb der Mühe werth, zu untersuchen, welche Umstände für das Zustandekommen lebhafter Funken im Mikrometer günstig wären. Des kürzeren Ausdrucks halber wollen wir diese Funken im Gegensatze zu der eigentlichen Entladung als Nebenfunkken und den Schliessungskreis des Mikrometers als Nebenkreis bezeichnen.

Zunächst zeigte sich, dass kräftige Entladungen nöthig sind, wenn man Nebenfunkken von mehreren Millimetern Länge erzielen will. Ich benutzte daher zu allen folgenden Versuchen ein grosses Inductorium von Ruhmkorff, von 52 cm Länge und 20 cm Durchmesser, welches mit Quecksilberunterbrecher versehen war und durch sechs grosse Bunsen'sche Elemente erregt wurde. Kleinere Inductorien gaben qualitativ gleiche Resultate, aber die Nebenfunkken waren kurz und ihre Unterschiede daher schwer zu beobachten. Gleiches gilt von der Entladung von Leydener Flaschen oder von Batterien, welche an Stelle des Inductoriums gesetzt wurden. Es zeigte sich ferner, dass auch bei Anwendung desselben Apparates noch sehr viel von der Beschaffenheit des erregenden Funkens im Entlader abhängt. Findet derselbe zwischen zwei Spitzen statt oder zwischen einer Spitze und einer Platte, so gibt er nur zu sehr schwachen Nebenfunkken Anlass, ebenso unwirksam erweist sich die Entladung

in verdünnten Gasen oder durch Geissler'sche Rohre. Als gut wirksam erweist sich nur der Funke zwischen zwei Kugeln, derselbe darf dabei weder zu lang, noch zu kurz sein. Ist er kürzer als $\frac{1}{2}$ cm, so sind die Nebenfunken schwach, ist er länger als $1\frac{1}{2}$ cm, so bleiben sie fast ganz aus.

Ich benutzte in den folgenden Versuchen Funken von ca. $\frac{3}{4}$ cm Länge zwischen zwei Messingkugeln von 3 cm Durchmesser als die geeignetsten. Auch solche Funken waren nicht immer gleichmässig wirksam, die geringfügigsten Umstände liessen oft ohne ersichtlichen Zusammenhang an die Stelle wirksamer unwirksame Funken treten. Bei einiger Uebung kann man aus dem Anblick und dem Geräusch der Funken auf ihre Fähigkeit, Nebenfunken zu erregen, schliessen. Die wirksamen Funken sind weissglänzend, schwach gezackt und von scharfem Knall begleitet. Dass der Funke im Entlader eine wesentliche Bedingung für den Nebenfunken ist, zeigt man leicht, indem man die Entladungskugeln so weit auseinander zieht, dass die Schlagweite des Inductoriums überschritten wird, es hört dann jede Spur von Nebenfunken auf, obwohl die Spannungen, welche auftreten, grösser sind als vorher.

Die Länge des Mikrometerkreises hat naturgemäss einen grossen Einfluss auf die Länge der Funken in ihm. Je grösser diese Länge, je grösser wird ja die Verzögerung, welche die eintreffende electriche Welle zwischen ihrem Auftreten an der einen Kugel des Mikrometers und an der anderen erleidet. Nimmt man die Länge des Nebenschlusses sehr klein, so werden die Nebenfunken ausserordentlich kurz, aber man kann kaum einen Kreis herstellen, in dem nicht unter günstigen Umständen sich noch Funken zeigten. Feilt man die Enden eines dicken Kupferdrahtes von 4—6 cm Länge spitz, biegt ihn zu einem fast geschlossenen Kreise zusammen, isolirt ihn und berührt nunmehr mit diesem kleinen Drahtkreis den Entlader, so begleitet im allgemeinen ein minimaler Funkenstrom zwischen seinen Spitzen die Entladungen des Inductoriums. Sehr geringen Einfluss auf die Länge der Nebenfunken hat die Dicke und das Material, also der Widerstand des Nebenkreises. Mit Recht lehnten

wir es demnach ab, den Widerstand für die auftretenden Potentialdifferenzen verantwortlich zu machen. Und es kann uns nicht wundern nach unserer Auffassung der Erscheinung, dass der Widerstand fast gar nicht in Betracht kommt, da ja die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer electricischen Welle in einem Drahte in erster Linie lediglich von dessen Capacität und Selbstinduction, nicht aber von seinem Widerstande abhängt. Ebenfalls ohne wesentlichen Einfluss ist die Länge des Verbindungsdrahtes zwischen dem Neben- und dem Hauptkreise, sobald dieselbe nicht viele Meter übersteigt. Man muss annehmen, dass sich die aus dem Hauptkreise stammende electricische Erschütterung ohne wesentliche Abmilderung durch ihn hindurch fortpflanzt.

Sehr bemerkenswerthen Einfluss hat hingegen die Lage der Zuleitungsstelle zum Nebenkreis auf die Länge der Funken in ihm. Man darf das erwarten, wenn unsere Deutung der Erscheinung überhaupt richtig ist. Denn wenn man die Zuleitungsstelle so legt, dass die Wege von ihr bis zu den beiden Kugeln des Mikrometers gleich werden, so wird jede durch den Zuleitungsdraht ankommende Aenderung mit gleicher Phase in beiden Kugeln ankommen, eine Potentialdifferenz zwischen ihnen kann nicht auftreten. Diese Vermuthung bestätigt der Versuch. Entfernen wir nämlich die Zuleitungsstelle zum Nebenkreise, welche wir uns bisher an der einen Mikrometerkugel dachten, mehr und mehr von dieser, so nimmt die Funkenlänge ab, an einer gewissen Stelle erlöschen die Funken völlig oder fast völlig; sie wachsen alsdann wieder in dem Maasse, als sich die Zuleitungsstelle der zweiten Mikrometerkugel nähert, und erreichen an dieser die gleiche Länge, wie an der ersten. Der Punkt, an welchem das Minimum der Funkenlänge eintritt, mag der Indifferenzpunkt genannt werden. Er kann meist bis auf wenige Centimeter bestimmt werden. Es zeigt sich, dass er die Drahtlänge zwischen den beiden Mikrometerkugeln stets nahezu halbt. Ist die Leitung symmetrisch rechts und links von der Verbindungslinie zwischen Mikrometer und Indifferenzpunkt, so findet stets völliges Auslöschen der Funken statt. Die Erscheinung kann schon an ganz kurzen

Nebenkreisen beobachtet werden, Fig. 24 zeigt eine zweckmässige Anordnung des Versuches. *abcd* ist ein auf Siegelackstützen isolirtes Rechteck von blankem Kupferdraht von 2 mm Durchmesser; es war in meinen Versuchen 80 cm breit, 125 cm lang. Wird der Zuleitungsdraht an den Kugeln 1 und 2 öder auch bei *a* und *b* angebracht, so treten 3—4 mm lange Funken zwischen 1 und 2 auf; es sind überhaupt keine Funken zu erlangen bei Zuleitung zum Punkte *e*, wie in der Figur; eine Verschiebung der Zuleitungsstelle von wenigen Centimetern nach rechts oder links lässt Funken im Mikrometer auftreten. Es ist zu bemerken, dass wir schon Funken von wenigen Hundertsteln Millimetern Länge als wahrnehmbar rechnen.

Der folgende Versuch zeigt, dass die Vorstellung über den Verlauf des Vorganges noch eine Unvollständigkeit in sich schliessen muss. Befestigt man nämlich, nachdem die Zuleitung auf Verschwinden der Funken eingestellt ist, an die eine Mikrometerkugel noch eine weiterführende Leitung, so treten wieder lebhaftere Funken auf. Das gleichzeitige Eintreffen der von *e* ausgehenden Welle in 1 und 2 kann durch diese weiterführende Leitung nicht geändert werden. Indessen sieht man leicht, wie auch dieser Versuch sich erklärt. Es wird nämlich mit dem einmaligen Anlauf der Wellen gegen *a* und *b* sein Bewenden nicht haben, sondern dieselben werden reflectirt den Nebenkreis mehrere, vielleicht viele mal durchlaufen und so zu stehenden Schwingungen in demselben Anlass geben. Sind die Wege *eca* 1 und *edb* 2 gleich, so werden auch die reflectirten Wellen gleichzeitig in 1 und 2 eintreffen. Fehlen aber die von einer der Kugeln reflectirten Wellen, wie in dem letzten Versuche, so wird zwar nicht die erste von *e* kommende Erschütterung, wohl aber werden die reflectirten Wellen zu Funken Anlass geben. Wir würden uns also vorzustellen haben, dass die in *e* anlangende plötzliche Aenderung die Eigenschwingungen des Nebenkreises anrege, etwa wie der Schlag eines Hammers die Eigenschwingungen eines elastischen Stabes entstehen lässt. Ist diese Vorstellung richtig, so muss die Bedingung für das Verschwinden der Funken in *M* wesentlich

diese sein, dass die Schwingungsdauern der beiden Strecken e_1 und e_2 gleich werden. Diese Schwingungsdauern sind bestimmt durch das Product des Selbstpotentials dieser Leiterstücke in die Capacität ihrer Enden, sie sind so gut wie unabhängig vom Widerstande der Zweige. Die folgenden Versuche können zur Prüfung dieser Ueberlegung angestellt werden, sie zeigen sich im Einklange mit derselben.

Stellt man die Zuleitung auf den Indifferenzpunkt ein und berührt die eine Mikrometerkugel mit einem isolirten Leiter, so treten sofort wieder Funken auf, da die Capacität des Zweiges vergrößert wird. Schon eine isolirte Kugel von 2—4 cm Durchmesser genügt. Je grösser indessen die hinzugefügte Capacität ist, desto lebhafter werden die Funken. Ein Berühren im Indifferenzpunkte e hat keinen Einfluss, da er beide Zweige gleichmässig trifft. Die Wirkung der Hinzufügung einer Capacität in den einen Zweig wird aufgehoben durch Hinzufügen der gleichen Capacität in den anderen Zweig. Sie kann auch compensirt werden durch Verschiebung des Zuleitungsdrahtes gegen den belasteten Zweig hin, d. h. durch Verminderung der Selbstinduction derselben. Aehnlich wie die Hinzufügung einer Capacität wirkt die Vergrößerung des Selbstpotentials. Schneidet man den einen Zweig auf und fügt einige Centimeter oder Decimeter aufgerollten Kupferdrahtes ein, so treten die Funken wieder auf. Die vorgenommene Aenderung kann compensirt werden durch Einschaltung der gleichen Länge Kupferdraht in den anderen Zweig oder durch Verschiebung des Kupferdrahtes gegen den geänderten Zweig hin oder durch Hinzufügung einer passenden Capacität an den anderen Zweig. Indessen muss bemerkt werden, dass, wenn die beiden Zweige ungleichartig waren, im allgemeinen nur noch ein Minimum der Funkenlänge, nicht ein völliges Erlöschen erreicht werden konnte.

Sehr kleinen Einfluss hatte der Widerstand der Zweige auf die Erscheinung. Wurden in dem einen Zweige an Stelle des dicken Kupferdrahtes sehr viel dünnere Kupferdrähte oder Neusilberdrähte gesetzt, so war dadurch das Gleichgewicht der Zweige nicht gestört, obwohl der eine Zweig

den hundertfachen Widerstand des anderen hatte. Sehr grosse Flüssigkeitswiderstände freilich machten eine Einstellung auf Funkenlosigkeit unmöglich, und den gleichen Einfluss hatten kurze Luftstrecken, welche in einen der Zweige eingeschaltet wurden.

Das Selbstpotential von Eisendrähnen ist für langsam sich ändernde Ströme etwa 8—10 mal grösser als dasjenige gleich langer und gleich dicker Kupferdrähte. Ich vermuthete deshalb, dass kurze Eisendrähne langen Kupferdrähten das Gleichgewicht halten würden. Diese Vermuthung fand sich nicht bestätigt, sondern es blieb Gleichgewicht zwischen den Zweigen erhalten, wenn der eine Kupferdraht durch einen gleich langen Eisendraht ersetzt wurde. Ist überhaupt die bisherige Vorstellung von dem beobachteten Phänomen richtig, so lässt dies sich nur so deuten, dass der Magnetismus des Eisens so schnellen Schwingungen, wie sie hier vorliegen, überhaupt nicht zu folgen vermag und daher ausser Wirksamkeit bleibt. Ein weiter unten zu erwähnender Versuch scheint das Gleiche zu erweisen.

2. Inductionswirkungen ungeschlossener Ströme.

Die in den vorigen Versuchen auftretenden Funken verdanken ihr Entstehen unserer Vermuthung noch der Selbstinduction. Bedenkt man aber, dass die fragliche Inductionswirkung nur von äusserst schwachen Strömen in kurzen geraden Leitern herrührt, so erscheint der Zweifel wohl gerechtfertigt, ob dieselbe wirklich eine ausreichende Erklärung der Funken gebe. Um diesen Zweifel zu beseitigen, versuchte ich, ob die beobachteten electrischen Bewegungen nicht auch in benachbarten Leitungen Wirkungen von entsprechender Grösse äusserten. Ich bog deshalb aus Kupferdraht rechteckige Schliessungsbogen von 10—20 cm Seitenlänge, welche nur eine ganz kurze Funkenstrecke einschlossen. Dieselben wurden isolirt den geraden Leitern, in welchen die electrischen Bewegungen stattfanden, genähert, und zwar so, dass eine Seite des Rechteckes parallel dem Leiter war. Es zeigte sich bei hinreichender Annäherung stets in dem genäherten Leiter ein Funkenstrom, welcher die Entladungen

des Inductoriums begleitete. Am lebhaftesten fielen diese inducirten Funken aus in der Nähe des Entladers, aber auch an der Zuleitung zur Nebenschliessung, sowie an den Zweigen dieser letzteren liessen sie sich wahrnehmen. Sorgfältig wurde constatirt, dass zwischen der inducirenden und inducirten Leitung keine Entladung übergang, auch wurde dies durch eingeschobene feste Isolatoren noch besonders verhindert. Hier ist nun ein Irrthum in der Auffassung der Erscheinung kaum möglich. Dass freilich die Induction zwischen zwei einfachen kurzen Drahtlängen, in denen sich nur kleine Electricitätsmengen bewegen, sich demnach bis zur Funkenbildung steigern könne, deutet von neuem auf die ausserordentliche Kürze der Zeit, in welche jene kleinen Electricitätsmengen in den Leitungen hin und her passiren müssen.

Um die Erscheinungen näher zu studiren, wurde das früher als Nebenschliessung benutzte Rechteck nochmals, und zwar als inducirte Leitung benutzt. Wie Fig. 25 andeutet, wurde längs der kurzen Seite desselben in 3 cm Entfernung ein zweiter Kupferdraht gh ausgespannt, welche mit einem beliebigen Punkte des Entladers in Verbindung stand. Solange das Ende h des Drahtes gh frei mündete, traten nur ganz schwache Fünkchen im Mikrometer M auf, welche den Entladungsströmen des Drahtes gh ihr Dasein verdankten. Wurde aber alsdann an h ein isolirter Conductor C — der abgetrennte Conductor einer Electrisirmaschine — angehängt, sodass grössere Electricitätsmengen den Draht zu passiren hatten, so traten Funken im Mikrometer auf, welche ein bis zwei Millimeter an Länge erreichten. Ein electrostatischer Einfluss des Conductors war nicht die Ursache, denn wurde derselbe in g statt in h angehängt, so war er ohne Wirkung. Es war auch nicht der Ladungsstrom des Conductors, sondern allein die durch den Funken veranlasste plötzliche Entladung, welche wirkte. Denn wurden die Kugeln des Entladers so weit auseinander gezogen, dass in ihm kein Funke mehr übergang, so blieb auch der inducirte Kreis völlig funkenlos. Nicht jede Art von Funken veranlasste eine hinreichend wirksame Entladung, nur diejenigen Funken, welche vorher

zu kräftigen Nebenfunkken Anlass gaben, zeigten sich hier zur Erregung der Inductionswirkung brauchbar. Im secundären Kreis gingen die erregten Funken nicht nur zwischen den Kugeln des Mikrometers, sondern auch von diesen zu anderen isolirt genäherten Leitern über. Die Funken wurden merklich verkürzt durch Verbinden der Kugeln mit Conductoren von grösserer Capacität oder durch Berühren einer derselben mit der Hand; offenbar waren die in Bewegung gesetzten Electricitätsmengen zu klein, um Leiter von grösserer Capacität auf die volle Spannung zu laden. Hingegen wurden die Funken nicht wesentlich geschädigt durch eine Verbindung der beiden Mikrometerkugeln mittelst eines kurzen nassen Fadens. Physiologische Wirkungen des inducirten Stromes waren nicht wahrzunehmen, man konnte die secundäre Leitung berühren oder durch den Körper schliessen, ohne eine Erschütterung zu empfinden.

Gewisse Nebenerscheinungen liessen mich vermuthen, dass die electrische Bewegung in dem Draht *gh* deshalb so lebhaft inducirend wirkte, weil dieselbe nicht durch einen einfachen Entladungsstrom gebildet werde, sondern oscillatorischer Natur sei. Ich suchte deshalb, die Induction dadurch zu verstärken, dass ich die Bedingungen für das Zustandekommen kräftiger Oscillationen günstiger gestaltete. Insbesondere die folgende Versuchsanordnung entsprach meiner Absicht. Ich hängte wie vorher den Conductor *C* an die Leitung *gh* an und zog nun das Funkenmikrometer soweit auseinander, dass nur noch vereinzelte Funken übergingen. Ich hängte alsdann an den noch freien Pol des Ausladers *k* (Fig. 25) einen zweiten, dem ersten ungefähr gleichen Conductor *C'*. Es ward dadurch der Funkenstrom wieder sehr lebhaft, und es konnten bei weiterem Auseinanderziehen des Mikrometers merklich längere Funken erhalten werden als vorher. Eine directe Einwirkung der Leitung *ik* kann nicht die Ursache sein, denn eine solche musste die Wirkung der Strombahn *gh* schwächen, und es muss also eine Einwirkung des Condensators *C'* auf den Entladungsstrom von *C* statthaben. Nehmen wir eine aperiodische Entladung des Conductors *C* an, so ist eine solche Einwirkung nicht verständlich. Sie wird aber verständlich,

wenn wir die Annahme machen, der inducirende Strom in gh bestehe in einer electricischen Schwingung, welche das eine mal in dem System C — Draht gh — Entlader, das andere mal in dem System C — Draht gh — Draht ik — C' stattfindet. Es ist klar, dass erstens das zweitgenannte System eine kräftigere Eigenschwingung besitzt, und zweitens, dass der Funke in ihm in geeigneterer Lage zur Erregung der Schwingung angebracht ist.

Wir überlassen es dem Folgenden, unsere Auffassung weiter zu bestätigen. Schon jetzt dürfen wir indessen zu ihren Gunsten den Umstand anführen, dass sie eine genauere Darlegung der Rolle zu geben gestattet, welche die Ruhmkorffentladung in dem Versuche spielt. Sind nämlich oscillatorische Bewegungen in der Leitung C — C' für die Erzeugung einer kräftigen Inductionswirkung nöthig, so genügt es nicht, dass der Funke in dieser Leitung in ausserordentlich kurzer Zeit einsetze, sondern er muss auch den Widerstand der Leitung unter einen gewissen Werth hinunterbringen, und zu diesem Ende darf die Stromdichte vom ersten Augenblick an nicht unterhalb einer bestimmten Grenze liegen. Daher erhalten wir nur eine ausserordentlich schwache Inductionswirkung, wenn wir die Conductoren C und C' statt durch den Ruhmkorff durch eine Electrisirmaschine auf entgegengesetztes Potential laden und sich entladen lassen; daher ist die Wirkung ebenfalls sehr schwach bei Anwendung eines kleinen Inductoriums oder bei Einschaltung einer zu langen Funkenstrecke; in allen diesen Fällen ist die Bewegung aperiodisch. Hingegen eine kräftige Ruhmkorffentladung führt Schwingungen und damit eine kräftige Wirkung nach aussen herbei, indem sie die folgenden Functionen übernimmt: Erstens lädt sie die Enden C und C' der Leitung bis zu einem hohen Potential, zweitens führt sie einen plötzlich einsetzenden Funken herbei, drittens hält sie nach Einleitung der Entladung den Widerstand der Luftstrecke auf einem so niedrigen Werth, dass Schwingungen entstehen können. Ist die Capacität der Leitungsenden sehr gross, sind es etwa die Belegungen einer Batterie, so vermag, wie wir wissen, der Entladungsstrom dieser Capacitäten selber den Widerstand der

Funkenstrecke hinreichend herabzusetzen; bei kleinen Capacitäten aber muss diese Function von einer fremden Entladung übernommen werden, und aus diesem Grunde ist unter den Verhältnissen unserer Versuche die Ruhmkorffentladung als Erregerin der Schwingungen unentbehrlich.

Da in dem letztbesprochenen Versuch die inducirten Funken mehrere Millimeter Länge hatten, so zweifelte ich nicht, dass auch bei weit grösserem Abstand der wirkenden Drahttheile noch Funken sich erzielen lassen, und ich suchte deshalb einige Abänderungen des Versuchs, welche Interesse boten, herzustellen. Dem inducirenden Strom gab ich die Gestalt einer geraden Linie (Fig. 26). Seine Enden wurden durch die Conductoren *C* und *C'* gebildet. Dieselben hatten einen Abstand von 3 m und waren verbunden durch einen 2 mm dicken Kupferdraht, welcher in seine Mitte den Entlader des Inductoriums aufnahm. Der inducirte Strom war derselbe wie in den vorigen Versuchen, also 80 cm breit, 120 cm lang. Wurde nun die kürzeste Entfernung zwischen beiden Leitern gleich 50 cm gemacht, so waren noch inducirte Funken von 2 mm Länge zu erhalten; wurde die Entfernung grösser, so nahm die Funkenlänge schnell ab, doch war noch bei 1,5 m kürzester Entfernung ein regelmässiger Funkenstrom wahrnehmbar. Man konnte sich ohne Störung des Versuchs zwischen der inducirenden und der inducirten Leitung bewegen. Dass die beobachtete Erscheinung wirklich in der geradlinigen Strombahn ihre Ursache hatte, wurde durch einige Controlversuche wiederum bestätigt. Entfernte man die eine oder beide Hälften der geradlinigen Leitung, so hörten die Funken im Mikrometer auf, wenn auch das Inductorium weiter arbeitete. Ebenso hörten dieselben auf, wenn die Kugeln des Entladers bis zur Verhinderung der Funken in ihm auseinander gezogen wurden. Da hierbei die electrostatischen Spannungen an den Enden der Conductoren *C* und *C'* nur wachsen, so beweist dies, dass diese Spannungen nicht die Ursache der Funken im Mikrometer sind.

Die inducirte Strombahn war bisher geschlossen, es lag aber nahe, zu vermuthen, dass in einer ungeschlossenen Strombahn die Induction sich nicht weniger würde geltend machen.

Es wurde deshalb parallel dem geradlinigen Drahte des vorigen Versuchs in 60 cm Abstand ein zweiter Kupferdraht isolirt ausgespannt. Der letztere Draht war etwas kürzer als der erste, an seinen Enden waren zwei isolirte Kugeln von 10 cm Durchmesser befestigt, in seine Mitte wurde das Funkenmikrometer eingefügt. Wurde nun das Inductorium in Gang gesetzt, so begleitete ein Funkenstrom in der secundären Leitung den Funkenstrom des Inductatoriums. Indessen ist hier Vorsicht in der Auffassung des Versuchs geboten, denn die beobachteten Funken sind nicht lediglich Folgen der Induction. Die alternirende Bewegung in der Leitung CC' ist ja superponirt der eigentlichen Ruhmkorffentladung. Die letztere aber bedingt während ihres ganzen Verlaufs eine Ladung des Conductors C in dem einen, des Conductors C' in dem anderen Sinne. Diese Ladungen hatten auf den geschlossenen Kreis der vorigen Versuche keinen Einfluss, in der gegenwärtigen unterbrochenen Leitung aber bedingen sie durch lediglich electrostatische Influenz entgegengesetzte Ladungen in den beiden Theilen der Leitung und damit Funken im Mikrometer. In der That, ziehen wir hier die Kugeln des Entladers bis zum Erlöschen der Funken in ihm auseinander, so bleiben im Mikrometer, wenn auch schwächere Funken bestehen. Diese entsprechen der electrostatischen Influenz, sie überdecken die Wirkung, welche wir allein darstellen wollen.

Es gibt indessen ein einfaches Mittel, die störenden Funken zu beseitigen. Dieselben fallen fort, wenn wir eine schlecht leitende Verbindung zwischen den Kugeln des Mikrometers herstellen, am einfachsten mit Hülfe eines nassen Fadens. Die Leitungsfähigkeit eines solchen reicht offenbar hin, um die Strömung den relativ langsamen Aenderungen der Ruhmkorffentladung folgen zu lassen, aber sie reicht, wie wir bereits sahen, nicht hin, um bei den äusserst geschwinden Oscillationen der geradlinigen Leitung den Ausgleich der Electricitäten zu vermitteln. Erzeugen wir nach Anbringung des Fadens wiederum in der primären Leitung den Funken, so treten auch in der secundären Leitung wieder lebhaftere Funken auf, dieselben sind nun lediglich die Folgen der

schnellen Schwingungen in der primären geradlinigen Leitung. Ich habe versucht, in welchem Abstand sich diese Wirkung noch würde geltend machen. Bei 1,2 m Abstand der parallelen Drähte waren die Funken noch recht merklich, die grösste senkrechte Entfernung, in welcher noch Funken regelmässig beobachtet werden konnten, betrug 3 m. Da die electrostatische Einwirkung schneller mit der Entfernung abnimmt, als die Inductionswirkung, so war bei den grösseren Entfernungen die Complication des Versuchs durch die Zuhülfenahme des nassen Fadens überflüssig, auch ohne dieselbe hatten nur solche Entladungen, welche Schwingungen im primären Draht erregen, Funken in der sekundären Leitung zur Folge.

Ich glaube, dass hier zum ersten mal die Wirkung geradliniger ungeschlossener Ströme aufeinander, welche in der Theorie eine so grosse Rolle spielt, thatsächlich in die Erscheinung gerufen ist.

3. Resonanzerscheinungen.

Das Vorhandensein sehr schnell sich ändernder Ströme von starker Inductionswirkung in den Leitern, welche mit dem Entladungskreise in Zusammenhang stehen, kann als durch die Versuche bewiesen angesehen werden. Das Vorhandensein regelmässiger Schwingungen indessen wurde nur angenommen, um verhältnissmässig wenige Erscheinungen zu erklären, von welchen sich vielleicht auch in anderer Weise Rechenschaft geben liesse. Es würde aber das Vorhandensein solcher Schwingungen, so schien mir, erwiesen werden, wenn es gelänge, resonanzartige Beziehungen zwischen den beiden aufeinander wirkenden Stromkreisen nachzuweisen. Ein regelmässig oscillirender Strom muss nach dem Princip der Resonanz unter übrigens ähnlichen Umständen eine viel grössere Inductionswirkung ausüben auf einen Stromkreis von gleicher Schwingungsdauer, als auf einen solchen von nur wenig abweichender Periode.¹⁾ Lässt man also zwei Stromkreise aufeinander wirken, von welchen man nahezu gleiche Schwingungsdauer voraussetzen darf, und ändert nun die Capa-

1) Vgl. Oberbeck, Wied. Ann. 26. p. 245. 1885.

cität oder das Selbstpotential und damit die Schwingungsdauer eines derselben continuirlich ab, so muss sich die Resonanz dadurch äussern, dass für bestimmte Werthe dieser Grössen die Inductionswirkung beträchtlich stärker ausfällt, als für die beiderseits benachbarten Werthe.

Nach diesem Principe wurden die folgenden Versuche angestellt, welche nach einigem Tasten vollständig der Absicht entsprechend verliefen. Die Versuchsanordnung ist ⁹ nahezu die durch Fig. 28 dargestellte, nur waren jetzt für die Leitungen etwas andere Verhältnisse gewählt. Als primärer Stromträger diente ein 2,6 m langer, 5 mm starker, genau gerader Kupferdraht. In seiner Mitte war er durchschnitten, um die erregende Funkenstrecke aufzunehmen. Die beiden kleinen Kugeln, zwischen welchen die Entladung stattfand, waren unmittelbar auf den Draht aufgesetzt und mit den Polen des Inductoriums verbunden. An seinen Enden trug der Draht zwei Kugeln von 30 cm Durchmesser, von starkem Zinkblech gefertigt. Dieselben konnten auf dem Drahte verschoben werden. Da sie in electricischem Sinne stets die Enden der Stromleitung bildeten, so konnte hierdurch der Strom leicht verkürzt und verlängert werden. Der secundäre Stromträger war so abgemessen, dass er der Vermuthung nach eine etwas kürzere Schwingungsdauer als der primäre hatte; er bestand aus Kupferdraht von 2 mm Durchmesser und hatte die Gestalt eines Quadrats von 75 cm Seitenlänge. Es wurde nun der kürzeste Abstand der beiden Leitungen gleich 30 cm gewählt und dem primären Strom zunächst seine volle Länge gelassen: Die Länge der grössten Funken im inducirten Kreise war unter diesen Umständen 0,9 mm. Berührte man die beiden Pole des Kreises mit zwei isolirten Metallkugeln von 8 cm Durchmesser, so stieg die Funkenlänge und konnte bei passender Annäherung der beiden Kugeln aneinander auf 2,5 mm gebracht werden. Wurden hingegen die beiden Pole mit zwei Conductoren von sehr grosser Oberfläche berührt, so sank die Funkenlänge auf einen kleinen Bruchtheil eines Millimeters herab. Ganz analoge Erscheinungen traten ein, wenn die Pole des secundären Kreises mit den Platten eines Kohlrausch'schen

Condensators verbunden wurden. Bei grossem Abstand der Platten wirkte die Vermehrung der Capacität förderlich auf die Funkenlänge ein, wurden aber die Platten einander genähert; so nahm die Funkenlänge wieder bis zu sehr kleinen Werthen ab. Am bequemsten konnte die Capacität des secundären Kreises dadurch regulirt werden, dass über seine beiden Enden zwei parallele Stücke Draht gehängt wurden, deren Abstand und Länge geändert wurden. Bei sorgfältigem Reguliren stieg die Funkenlänge auf 3 mm und nahm dann ab, sowohl wenn die Drähte verlängert, als wenn sie verkürzt wurden. Dass Vermehrung der Capacität die Funkenlänge vermindert, erscheint als das Natürliche, dass sie dieselbe vermehrt, dürfte schwer anders als durch Resonanz zu erklären sein.

Waren die vorigen Versuche richtig gedeutet, so hatte der secundäre Stromkreis ohne hinzugefügte Capacität eine etwas kürzere Periode als der primäre. Es musste daher auch Resonanz eintreten, wenn die Schwingungen des primären beschleunigt wurden. In der That, als ich in der vorhin angedeuteten Weise die Länge des primären Kreises verringerte, wuchs die Funkenlänge, sie erreichte ein Maximum von wiederum 3 mm, wenn die Entfernung der Mittelpunkte der Endkugeln etwa 1,5 m betrug, und nahm wieder ab bei weiterer Annäherung der Kugeln. Man könnte glauben, dass nun die Funkenlänge sich noch weiter würde steigern lassen, wenn wieder, wie vorhin, die Capacität des secundären Kreises vermehrt würde. Das ist nicht der Fall, das Anhängen derselben Drähte, welche vorhin die Funkenlänge vermehrten, setzt dieselbe jetzt auf etwa 1 mm herunter. Es stimmt dies mit unserer Auffassung der Erscheinung; was vorhin die Gleichheit der Schwingungsdauern herbeiführte, zerstört jetzt die auf anderem Wege erreichte Gleichheit. Am beweiskräftigsten erschien der Versuch, wenn er in folgender Weise angestellt wurde: Das Funkenmikrometer war auf eine feste Funkenlänge von 2 mm eingestellt. War alsdann der secundäre Kreis in seiner ursprünglichen Verfassung, und der primäre Kreis 1,5 m lang, so gingen die Funken regelmässig über. Die Funken erloschen vollständig, wenn dem secundären Kreis in erwähnter Weise eine kleine Capacität hinzu-

gefügt wurde; sie traten wieder auf, wenn alsdann der primäre Strom auf 2,6 m Länge gebracht wurde; sie erloschen zum zweiten mal, wenn die dem secundären Kreis hinzugefügte Capacität verdoppelt wurde, und sie konnten zum nochmaligen Auftreten und Verschwinden durch fortgesetzte Vermehrung der Capacität des verlängerten primären Stromes gebracht werden. Der Versuch zeigt recht deutlich, dass nicht in den Verhältnissen einer der beiden Strombahnen, sondern in der Harmonie derselben das Moment zu suchen ist, welches eine kräftige Wirkung bedingt.

Die Länge der inducirten Funken stieg bei grösserer Annäherung der beiden Leitungen beträchtlich über die bisher genannten Werthe hinaus. Bei einer Entfernung von 7 cm zwischen beiden Kreisen und Einstellung auf genaue Resonanz gelang es, inducirte Funken von 7 mm Länge zu erhalten, dabei waren dann die im inducirten Leiter auftretenden electromotorischen Kräfte fast ebenso gross, wie die im inducierenden.

In den bisherigen Versuchen wurde die Resonanz hergestellt durch Aenderung des Selbstpotentials und der Capacität des primären Kreises, sowie der Capacität des secundären Kreises. Die folgenden Versuche zeigen, dass die Aenderung der Selbstinduction des secundären Kreises ebenfalls benutzt werden kann. Es wurde eine Reihe von Rechtecken *abcd* (Fig. 26) hergestellt, in welchen den Seiten *ab* und *cd* ihre Längen gelassen wurden, in welchen aber für *ac* und *bd* immer längere Drähte, von 10 cm anfangend bis zu 250 cm, eingeschaltet wurden. Es zeigte sich ein ausgesprochenes Maximum der Funkenlänge für eine Länge des Rechtecks von 1,8 m. Um einen Anhalt für die Beurtheilung der quantitativen Verhältnisse zu geben, habe ich bei verschiedenen Längen des inducirten Kreises die grössten Funken, welche auftraten, gemessen. Fig. 27 veranschaulicht die Resultate. Als Abscissen sind die Gesamtlängen der inducirten Leitung, als Ordinaten die maximalen Funkenlängen aufgetragen. Die Punkte bezeichnen die einzelnen Beobachtungen. Eine grosse Unsicherheit wohnt diesen wie allen Messungen über Funkenlängen bei, diese Unsicherheit vermag das Hauptresultat nicht

zu verdecken. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde nicht allein die Länge der Seiten ab und cd , sondern auch ihr Abstand, welcher gleich 30 cm war, und ihre Lage constant erhalten, die Seiten ac und bd aber wurden aus Drähten von allmählich wachsender Länge, welche zu lockeren Spiralen gerollt waren, gebildet. Fig. 28 stellt die gewonnenen Resultate dar. Das Maximum fällt hier auf eine etwas grössere Drahtlänge als vorher. Man darf vermuthen, dass dies daher rühre, dass hier durch die Vermehrung der Länge nur das Selbstpotential, dort sowohl das Selbstpotential als die Capacität gesteigert wurde.

Einige Versuche wurden angestellt, um zu erfahren, wie sich die Erscheinungen ändern würden durch Aenderung des Widerstandes der secundären Leitung. Es wurde in dieser Absicht der Draht cd des Rechtecks ersetzt durch verschiedene dünne Kupfer- und Neusilberdrähte, wodurch der Widerstand des secundären Kreises bis auf das Hundertfache gesteigert wurde. Auf die Funkenlänge hatte diese Aenderung einen sehr kleinen, auf das Eintreten der Resonanz, d. h. auf die Schwingungsdauer gar keinen Einfluss.

Weitere Versuche sollten über den Einfluss vorhandenen Eisens Aufschluss geben. Es wurde dabei der Draht cd theils umgeben mit einer Eisenröhre, theils ersetzt durch einen Eisendraht. Keine dieser Aenderungen hatte einen merklichen Einfluss nach irgend einer Richtung. Auch hier wird die Vermuthung nahegelegt, dass der Magnetismus des Eisens äusserst schnellen Schwingungen nicht zu folgen vermag und sich denselben gegenüber indifferent verhält. Leider liegen keine Erfahrungen darüber vor, welchen Einfluss die Anwesenheit des Eisens auf die oscillirende Entladung Leydener Flaschen hat.

4. Schwingungsknoten.

Die Schwingungen, welche wir in der inducirten Strombahn hervorriefen, und welche durch die Funken im Mikrometer gemessen werden, sind nicht die einzigen, aber die einfachsten in der Strombahn möglichen. Während an den Enden das Potential zwischen zwei Grenzen beständig hin und her

oscillirt, behält es in der Mitte der Strombahn stets den gleichen mittleren Werth bei. Es bildet daher diese Mitte einen Knotenpunkt der electrischen Schwingung, und die Schwingung hat nur diesen einen Knotenpunkt. Es lässt sich nun das Vorhandensein desselben auch experimentell nachweisen, und zwar auf zweierlei Weisen. Einmal kann dies geschehen, indem man eine isolirte kleine Kugel der Drahtleitung nähert. Der mittlere Werth des Potentials der kleinen Kugel kann von dem des benachbarten Drahtstückes nicht merklich verschieden sein, Funken zwischen der Kugel und dem Draht können daher nur darin ihren Ursprung haben, dass das Potential des benachbarten Punktes der Leitung hinreichend grosse Oscillationen um den Mittelwerth ausführt. Die Funken müssen daher lebhaft auftreten an den Enden der Leitung, sie müssen ausbleiben hingegen in der Nähe des Knotenpunktes. Und so verhält es sich in der That, nur tritt freilich ein völliges Ausbleiben der Funken bei Berührung des Knotenpunktes nicht ein, sondern nur eine Herabminderung auf einen minimalen Werth. Die zweite Art, den Knotenpunkt nachzuweisen, ist deutlicher. Man regulirt den inducirten Kreis auf Resonanz mit dem inducirenden und stellt das Funkenmikrometer auf eine Funkenlänge, welche ohne Wirkung der Resonanz nicht mehr erreicht werden kann. Berührt man nun mit einem Conductor von einiger Capacität irgend einen Punkt der Leitung, so ist zu erwarten, dass dadurch im allgemeinen die Resonanz gestört werde, und die Funken erlöschen, nur eine Berührung im Knotenpunkt kann die Schwingungsdauer nicht beeinträchtigen. In der That entspricht dem der Erfolg des Versuchs. Die Mitte des Drahtes *cd* kann man mit einer isolirten Kugel oder mit der Hand berühren oder sie sogar metallisch mit der Gasleitung verbinden, ohne dass am Funken eine Aenderung sich zeigte, die gleichen Eingriffe an den Seitenzweigen oder den Polen ausgeführt, haben Erlöschen der Funken zur Folge.

Nachdem so die Möglichkeit dargethan war, experimentell einen Knotenpunkt nachzuweisen, schien mir der Versuch lohnend, eine inducirte Schwingung mit zwei Knotenpunkten

herzustellen. Ich verfuhr dabei in folgender Weise. Der gerade inducirende Strom CC' und der rechteckige inducirte $abcd$ wurden aufgestellt wie in den früheren Versuchen und auf Resonanz gebracht. Es wurde alsdann dem Rechteck $abcd$ ein genau gleiches $efgh$ in der Weise, wie Fig. 29 es andeutet, gegenübergestellt und die benachbarten Pole beider verbunden, also 1 mit 3 und 2 mit 4 (Fig. 29). Das ganze System bildet einen metallisch geschlossenen Stromkreis, und die tiefste oder Grundschiwingung, welche in ihm möglich ist, hat zwei Knotenpunkte. Da die Periode dieser Schwingung mit der Periode jeder der beiden Hälften und so mit der Periode des primären Leiters nahe übereinstimmen muss, so war die Vermuthung, dass sich Schwingungen ausbilden würden, welche in den Verbindungsstellen 1, 3 und 2, 4 zwei Bäuche, in den Mitten von cd und gh aber zwei Knotenpunkte haben würden. Gemessen wurden diese Schwingungen immer noch durch die Funkenlänge zwischen den Polen 1 und 2, welche durch die Kugeln des Mikrometers gebildet waren. Die Resultate des Versuches waren die folgenden: Zunächst zeigte sich gegen die Erwartung, dass durch Anhängen des Rechtecks $efgh$ die Schlagweite zwischen 1 und 2 bedeutend vermindert wurde. Von etwa 3 mm sank sie auf 1 mm herab. Aber gleichwohl zeigte sich, dass immer noch eine Resonanz zwischen dem primären Kreise und dem secundären stattfand. Denn jede Aenderung an $efgh$ setzte die Funkenlänge noch weiter herunter, mochte die Aenderung in einer Verlängerung oder in einer Verkürzung des Rechtecks bestehen. Ferner ergab sich, dass wirklich die beiden Knotenpunkte, welche erwartet wurden, vorhanden waren. Aus cd und gh wurden nur weit schwächere Funken, als aus ae und bf gegen eine genäherte Kugel erhalten. Und es liess sich auch nachweisen, dass diese Knotenpunkte eben derjenigen Schwingung angehörten, welche durch Resonanz verstärkt den Funken 1—2 lieferte. Denn eine Berührung in cd oder gh schädigte die Funkenlänge zwischen 1 und 2 nicht, wohl aber eine Berührung an jeder anderen Stelle.

Der Versuch lässt sich in der Weise abändern, dass man eine der Verbindungen 1—3 oder 2—4, etwa die letz-

tere aufhebt. Da an diesen Stellen für die erregte Schwingung die Stromstärke stets Null ist, so kann dieser Eingriff die Schwingung nicht wesentlich stören. In der That lässt sich auch nach Unterbrechung der Verbindung auf gleiche Weise wie vorher zeigen, dass Resonanz statthat, und dass die dieser Resonanz entsprechende Schwingung zwei Knoten an denselben Stellen wie vorher besitzt. Es liegt indessen jetzt die Sache insofern anders, als die Schwingung mit zwei Knotenpunkten nicht mehr die tiefste mögliche Schwingung ist; vielmehr wird die Schwingung mit grösster Periode eine solche sein, welche nur einen Knotenpunkt zwischen a und e besitzt, und für welche die grössten Spannungen an den Polen 2 und 4 auftreten. Nähert man nun die an diesen Polen befindlichen Kugeln einander, so findet man, dass auch zwischen ihnen eine schwache Funkenbildung statthat, und man wird vermuthen, dass diese Funken einer wenn auch schwachen Erregung der Grundschiwingung zuzuschreiben sind. Diese Vermuthung kann durch die folgende Weiterführung des Versuches fast zur Gewissheit erhoben werden. Wir unterbrechen den Funken zwischen 1 und 2 und richten unsere Aufmerksamkeit auf die Länge des Funkens zwischen 2 und 4, welcher die Intensität der Grundschiwingung misst. Wir vermehren nun die Schwingungsdauer des primären Stromleiters durch Ausziehen auf die volle Länge und Hinzufügen von Capacität. Wir finden, dass dabei die beobachteten Funken bis zu einer Maximallänge von einigen Millimetern wachsen, um alsdann wieder abzunehmen. Sie haben offenbar ihren grössten Werth dann, wenn die Schwingung des primären Stromes mit der Grundschiwingung übereinstimmend geworden ist. Und es lässt sich, während die Funken zwischen 2 und 4 ihre grösste Länge haben, leicht zeigen, dass diesen Funken nunmehr nur ein Knotenpunkt entspricht. Denn nur zwischen a und e kann die Leitung ohne Schädigung des Funkens berührt werden, während die Berührung der vorherigen Knotenpunkte den Funkenstrom unterbricht. Auf diese Weise ist es also möglich, in demselben Leiter einmal vorzugsweise die Grundschiwingung, das andere mal vorzugsweise die erste Oberschiwingung zu erregen.

Die Frage, ob es möglich sei, auch Schwingungen mit mehreren Knoten nachzuweisen, habe ich einstweilen so wenig wie ein Reihe weiterer Fragen zu beantworten gesucht. Da schon die bisherigen Resultate nur bei genauer Aufmerksamkeit auf geringfügige Aenderungen zu erhalten waren, so schien es mir nicht wahrscheinlich, dass die Antwort auf weitergehende Fragen unzweideutig ausfallen würde. Die sich darbietenden Schwierigkeiten liegen sowohl in der Natur der Beobachtungsmethode, als auch in der Natur der beobachteten electrischen Bewegungen. Wenn sich die letztere auch unzweideutig als Schwingungen offenbarten, so tragen sie doch auf der anderen Seite den Charakter wenig regelmässiger Schwingungen zur Schau. Ihre Intensität wechselt von Entladung zu Entladung beträchtlich, das verhältnissmässig geringe Hervortreten der Resonanz lässt auf eine starke Dämpfung schliessen; manche Nebenerscheinungen deuten an, dass sich den regelmässigen Schwingungen unregelmässige Bewegungen überlagern, wie dies auch in den complicirten Leitersystemen nicht anders zu erwarten ist. Wollen wir unsere Schwingungen in Bezug auf ihre mathematischen Verhältnisse mit einer besonderen Form akustischer Schwingungen vergleichen, so dürfen wir nicht die in gleichmässiger Stärke lang andauernden harmonischen Schwingungen von Stimmgabeln oder Saiten wählen, sondern etwa die schnell verklingenden, mit unregelmässigen Bewegungen vermischten Schwingungen, welche hölzerne Stäbe beim Anschlag mit einem Hammer ergeben. Auch in der Akustik müssen wir uns mit Andeutungen der Resonanz, der Knotenbildung u. s. w. begnügen, sobald es sich um Schwingungen der letztgenannten Art handelt.

Um eine Wiederholung der Versuche mit gleichem Erfolge zu ermöglichen, muss ich noch eine Bemerkung hinzufügen, deren Bedeutung zunächst nicht klar erscheinen dürfte. Bei allen beschriebenen Versuchen war die Aufstellung der Apparate eine solche, dass der Funke des Inductoriums vom Ort des Funkens im Mikrometer aus sichtbar war. Aendert man diese Bedingung ab, so erhält man wohl qualitativ die gleichen Erscheinungen, aber die Funkenlängen erscheinen

vermindert. Ich habe dieser Erscheinung eine besondere Untersuchung gewidmet, welche ich getrennt von der vorliegenden zu veröffentlichen beabsichtige.

5. Zur Theorie.

Es wäre in hohem Maasse wünschenswerth, auf experimentellem Wege Aufschluss über die quantitativen Verhältnisse der Schwingungen zu erhalten. Da sich jedoch hierfür einstweilen ein Weg nicht zeigt, so rufen wir die Theorie an, um wenigstens einen Anhalt für diese Verhältnisse zu gewinnen. Die Theorie der electricischen Schwingungen, welche durch Sir W. Thomson, v. Helmholtz und Kirchhoff entwickelt worden ist, hat sich bewährt sowohl für die Oscillationen offener Inductionsapparate, als für die oscillirende Flaschenentladung¹⁾; wir dürfen daher überzeugt sein, dass sie auch in ihrer Anwendung auf die vorliegenden Erscheinungen wenigstens der Ordnung nach richtige Resultate ergeben wird.

Als das wichtigste Element erscheint zunächst die Schwingungsdauer. Als ein Beispiel, welches der Rechnung zugänglich ist, bestimmen wir die (einfache oder halbe) Schwingungsdauer T , welche dem von uns zu den Resonanzversuchen benutzten primären Leiter eigenthümlich war. Mit P sei bezeichnet der Selbstinductionscoefficient dieses Leiters in magnetischem Maass, in Centimetern gemessen; mit C die Capacität eines Endes desselben, in electrostatischem Maass, also ebenfalls in Centimetern gemessen; endlich mit A die Geschwindigkeit des Lichtes in Centimetern/Secunde. Es ist alsdann, wenn der Widerstand als klein vorausgesetzt ist, $T = \pi \sqrt{PC} / A$. In unserem Versuche bestand die Capacität der Leitungsenden zum grössten Theil in derjenigen der daselbst angebrachten Kugeln, wir werden keinen wesentlichen Fehler begehen, wenn wir für C den Radius dieser Kugeln oder $C = 15$ cm setzen. Was das Selbstpotential P anlangt, so war es dasjenige eines geraden Drahtes, dessen Durchmesser $d = \frac{1}{2}$ cm, und dessen Länge $L = 150$ cm

1) Lorenz, Wied. Ann. 7. p. 161. 1879.

für den Fall der Resonanz war. Nach der Neumann'schen Formel $P = \iint \cos \epsilon / r \, ds \, ds'$ berechnet, wird für einen solchen Draht $P = 2L \{ \log \text{nat} (4L/d) - 0.75 \}$ und hiernach für unseren Versuch $P = 1902 \text{ cm}$.

Allerdings steht es bekanntlich durchaus nicht fest, ob für ungeschlossene Ströme die Neumann'sche Formel dürfe angewandt werden; vielmehr schliesst die allgemeinste, mit den bisherigen Erfahrungen verträgliche Formel, wie sie durch v. Helmholtz¹⁾ aufgestellt ist, noch eine unbekannte Constante k ein. Nach der allgemeinen Formel berechnet, wird für einen geradlinigen cylindrischen Draht von der Länge L und dem Durchmesser d : $P = 2L \{ \log \text{nat} (4L/d) - 0.75 + \frac{1}{2}(1 - k) \}$. Setzen wir darin $k = 1$, so kommen wir zum Neumann'schen Werthe, setzen wir $k = 0$ oder $k = -1$, so erhalten wir diejenigen Werthe, welche den Theorien von Maxwell und von Weber entsprechen. Nehmen wir an, dass wenigstens einer dieser Werthe der richtige sei, und schliessen demnach die Annahme aus, dass k einen sehr grossen negativen oder positiven Werth besitze, so kommt uns wenig auf den wahren Werth von k an. Denn die mit den verschiedenen Werthen von k berechneten Potentiale unterscheiden sich um weniger als ein Sechstel ihrer Grösse, und wenn also das Potential $P = 1902 \text{ cm}$ etwa nicht zu der Drahtlänge 150 cm gehört, so gehört es doch zu einer wenig davon verschiedenen Länge unseres primären Leiters. Aus den Werthen von P und C ergibt sich die Länge $\pi \sqrt{CP}$ zu 531 cm . Dies ist diejenige Strecke, welche das Licht während der Dauer einer Schwingung zurücklegt, es ist zugleich die Wellenlänge der electrodynamischen Wellen, welche die Maxwell'sche Anschauung als Wirkung der Schwingungen nach aussen voraussetzt. Die Schwingungsdauer T selbst ergibt aus jener Länge gleich $1,77$ Hundert-millionteln Secunde, und damit ist die Angabe gerechtfertigt, welche wir im Eingang über die Grössenordnung derselben machten.

Wenden wir jetzt unser Augenmerk dem wenigen zu,

1) v. Helmholtz, Abhandlungen. 1. p. 567.

was die Theorie über die Dämpfungsverhältnisse der Schwingungen auszusagen vermag. Damit überhaupt in der ungeschlossenen Leitung Schwingungen möglich seien, muss der Widerstand derselben kleiner als $2A\sqrt{P/C}$ sein. Für unsere primäre Leitung ist $\sqrt{P/C} = 11,25$; da nun die Geschwindigkeit A gleich 30 Erdquadrant/Secunde, also gleich 30 Ohm ist, so ist für unseren Versuch die zulässige Grenze für w gleich 676 Ohm. Es ist durchaus wahrscheinlich, dass der eigentliche Widerstand einer kräftigen Entladung unterhalb dieser Grenze liegt, und es wird sich also von Seiten der Theorie kein Widerspruch gegen die Annahme von Schwingungen erheben. Liegt der wirkliche Werth des Widerstandes einigermaßen von jenem Grenzwert entfernt, so verhält sich die Amplitude einer Schwingung zur Amplitude einer unmittelbar folgenden wie $1:e^{-(wT/2P)}$. Die Anzahl der Schwingungen, welche sich folgen bis zur Verminderung der Amplitude auf ihren 2,71. Theil ist demnach gleich $2P/wT$ oder gleich $2A\sqrt{P/C}/\pi w$. Sie verhält sich also zu 1 wie der π . Theil des berechneten Grenzwertes zum wirklichen Werth des Widerstandes oder wie 215 Ohm zu w . Leider ist uns über den wahren Werth des Widerstandes einer Funkenstrecke nicht einmal eine Schätzung möglich. Vielleicht dürfen wir als sicher betrachten, dass dieser Widerstand nicht weniger als einige Ohm betragen könne, da selbst der Widerstand starker Lichtbogen nicht unter derartige Werthe hinuntergeht. Daraus würde folgen, dass die Zahl der in Betracht kommenden Wellen nach Zehnern, nicht aber nach Hunderten oder Tausenden zu rechnen ist. Dies entspricht auch ganz dem Charakter der Erscheinungen, wie schon am Schlusse des vorigen Abschnittes angedeutet wurde. Es entspricht auch dem Verhalten der nächstverwandten Erscheinung, der oscillirenden Flaschenentladung, bei welcher wir ebenfalls nur eine recht beschränkte Zahl von Schwingungen in merklicher Stärke sich folgen sehen.

Anders als in dem bisher allein berücksichtigten primären Strome liegen die Verhältnisse im rein metallischen secundären Leiter. Hier würde nach der Theorie die erregte Bewegung erst nach Tausenden von Schwingungen zu Ruhe

kommen. Es liegt kein Grund vor, an der Richtigkeit dieses Ergebnisses zu zweifeln, eine vollständigere Theorie würde freilich noch die Rückwirkung auf die primäre Leitung zu berücksichtigen haben und dabei vermuthlich auch für den secundären Kreis zu grösseren Werthen der Dämpfung gelangen.

Zum Schlusse werfen wir noch die Frage auf, ob die von uns beobachteten Inductionswirkungen der Schwingungen von der Ordnung derjenigen waren, welche die Theorie vermuthen lässt, oder ob sich hier etwa directe Widersprüche zwischen den Erscheinungen und unserer Deutung derselben offenbaren? Wir können die Frage durch folgende Ueberlegung erledigen. Zunächst bemerken wir, dass der Maximalwerth der electromotorischen Kraft, welche die Schwingung in ihrer eigenen Strombahn inducirt, nahezu gleich sein muss der maximalen Spannungsdifferenz der Enden. Denn wenn die Schwingungen ungedämpft wären, würde sogar vollkommene Gleichheit zwischen beiden Grössen bestehen, da alsdann in jedem Augenblicke die Spannungsdifferenz der Enden und die electromotorische Kraft der Induction sich das Gleichgewicht hielten. Nun ist in unseren Versuchen die Potentialdifferenz der Enden von solcher Grösse, dass ihr eine Schlagweite von etwa 7—8 mm entspricht, und eine derartige Schlagweite stellt also den Werth der grössten Inductionswirkung der Schwingung in ihrer eigenen Bahn dar. Wir bemerken zweitens, dass in jedem Augenblicke die im secundären Kreis inducirte electromotorische Kraft sich zu der im primären Kreis inducirten verhält, wie das Potential p des primären Kreises auf den secundären zu dem Eigenpotential P des primären. Für unsere Resonanzversuche bietet eine angenäherte Berechnung von p nach bekannten Formeln keine Schwierigkeiten, es fand sich p in den verschiedenen Versuchen zwischen dem neunten und dem zwölften Theile von P liegend. Danach dürfen wir schliessen, dass die maximale electromotorische Kraft, welche unsere Schwingung in dem secundären Kreise hervorruft, von solcher Stärke ausfallen werde, dass sie zu Funken von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ mm Länge Veranlassung gibt. Und somit lässt die Theorie

auf der einen Seite unter allen Umständen sichtbare Funken im secundären Kreise erwarten, auf der anderen Seite aber sehen wir auch, dass wir für Funken von mehreren Millimetern Länge nur dann eine Erklärung geben können, wenn wir annehmen, dass mehrere aufeinander folgende Inductionswirkungen sich verstärken. Wir werden also auch von Seiten der Theorie dazu gedrängt, die von uns beobachteten Erscheinungen als Resonanzwirkungen anzusprechen.

Eine weitere Anwendung der Theorie auf die vorliegenden Erscheinungen dürfte erst dann nutzbringend sein, wenn es gelingen sollte, auf irgend eine Weise die Schwingungsdauern direct zu messen. Eine solche Messung würde mehr als eine Bestätigung der Theorie, sie würde eine Erweiterung derselben mit sich bringen. Die Absicht der vorliegenden Arbeit beschränkt sich darauf, zu zeigen, dass und auf welche Weise auch in kurzen metallischen Leitern die diesen Leitern eigenthümlichen Schwingungen erregt werden können.

Karlsruhe, im März 1887.

VII. *Ueber Luftphelectricität; von R. Nahrwold.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 1–6.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass durch Electricität, welche aus einer Spitze in einen nach der Erde abgeleiteten Behälter ausströmt, vornehmlich die in der eingeschlossenen Luft schwebenden Staubtheilchen electricisirt werden. Dieselben erreichen dann schnell die Wände des Gefässes und bleiben, wenn diese mit Glycerin bestrichen sind, an denselben kleben, sodass ein solcher Behälter durch das Ausströmen von Electricität aus einer Spitze wesentlich schneller staubfrei gemacht werden kann, als wenn man nach dem Vorgange von Tyndall²⁾ den Staub sich allmählich setzen lässt.

1) R. Nahrwold, Wied. Ann. 5. p. 460. 1878.

2) Tyndall, Am. Journ. of Sc. and Arts 1876. p. 305.

Diese Wirkung der aus einer Spitze ausströmenden Electricität auf fein vertheilte, in der Luft schwebende Materie ist — soviel mir bekannt — zuerst von mir in der oben angeführten Abhandlung beschrieben worden. Später ist sie auch von anderer Seite beobachtet und weiter verfolgt worden, doch dürfte ein Experiment von Interesse sein, durch welches diese Erscheinung in frappanter Weise gezeigt wird. Die bezüglichlichen Versuche sind im Anfange des vorigen Sommersemesters ausgeführt und stimmen in ihren Resultaten mit den kürzlich von den Herren v. Obermayer und v. Pichler¹⁾ veröffentlichten Beobachtungen überein.

Eine tubulirte Glasglocke von ca. 30 cm Höhe und 20 cm Durchmesser wurde nach sorgfältiger Reinigung inwendig mit Glycerin bestrichen und mit dem Tubus nach unten aufgestellt. Als Deckel für die obere Oeffnung der Glocke diente eine Blechtafel von Zink, welche zugleich mit der Glycerinschicht in leitende Verbindung mit der Erde gesetzt wurde. Durch eine kreisförmige Oeffnung von 2 cm Durchmesser in der Mitte dieses Deckels wurde isolirt ein mit 15 feinen Stecknadeln versehener Kupferdraht in die Glocke gesenkt. Dieser war aus zwei Drähten von etwa 5 mm Durchmesser zusammengedreht, und die Nadeln waren in Abständen von etwa 1 cm zwischen die beiden Drähte gesteckt, sodass sie, zwischen diese fest eingeklemmt, senkrecht zur Richtung des Drahtes standen und mit ihren Spitzen nach verschiedenen Richtungen zeigten. Der Kupferdraht wurde mit dem einen Pole einer Töpler'schen Maschine verbunden, deren anderer Pol nach der Erde abgeleitet war, sodass, wenn die Maschine in Thätigkeit gesetzt wurde, die Electricität aus den Nadeln in die Glocke ausströme.

Mit Hülfe einer Glasröhre konnte durch die untere Oeffnung der Glocke Tabaksrauch in dieselbe geblasen werden, infolge dessen die Glocke ganz undurchsichtig wurde, und auch die in der Mitte befindlichen Nadeln nicht mehr gesehen werden konnten. War dies geschehen, und setzte man dann die Electrirmaschine in Thätigkeit, so verschwand der Rauch

1) v. Obermayer u. v. Pichler, Wien. Ber. 93. p. 408. 1886. Beibl. 10. p. 641.

bereits nach zwei bis drei langsamen Umdrehungen der gut functionirenden Maschine, und die Glocke war wieder klar und durchsichtig wie vorher. Wurde der Versuch mehrere Male wiederholt, so konnte man deutlich beobachten, dass sich auf dem die Glockenwand bedeckenden Glycerin eine dünne Schicht angesetzt hatte, welche offenbar von den an die Wand der Glocke geschleuderten Rauchtheilchen gebildet war.

Aehnliche Resultate erhält man, wenn man statt des Tabaksrauches Wasserdampf in die Glocke einströmen lässt. Auch andere fein vertheilte Materie — wie Salmiak, Phosphorsäureanhydrid — zeigt ein ähnliches Verhalten. Russ, welcher z. B. von einer rauchenden Petroleumlampe aufsteigt, ist weniger gut zur Demonstration geeignet, weil die schwarzen Russtheilchen die Wand der Glocke sehr schnell undurchsichtig machen, doch kann man bei diesen grösseren Theilchen die Bewegung und das sonstige Verhalten derselben leichter beobachten.

War das Innere der Glocke nicht mit Glycerin bestrichen, die Luft also nicht von einer leitenden und mit der Erde verbundenen Hülle eingeschlossen, so waren die Resultate ähnlich, doch dauerte der ganze Vorgang merklich länger. Die Anzahl der Spitzen war in weiten Grenzen ohne wesentlichen Einfluss, und auch eine statt der Spitzen in den Ballon gesenkte Kugel brachte ähnliche, in ihrem Verlaufe jedoch langsamere Erscheinungen hervor. Zwischen der Einwirkung positiver und negativer Electricität war kein Unterschied zu bemerken.

Nachdem nun (l. c.) gezeigt worden war, dass die in dem Behälter befindliche Luft durch eine Spitze nicht mehr in erheblicher Weise electricisirt werden konnte, sobald sie nach Möglichkeit staubfrei gemacht war, wurde statt der Spitze ein kurzer Platindraht benutzt, welcher durch eine Batterie von zwei Bunsen'schen Elementen zum Glühen gebracht war. Diese Batterie war isolirt aufgestellt und wurde mit verschiedenen Electricitätsquellen verbunden, sodass die Electricität aus dem glühenden Platindrahte in den Behälter aus-

strömen konnte. Es zeigte sich, dass die eingeschlossene Luft selbst mit kleinen Potentialen geladen werden konnte, und es schien mir unzweifelhaft zu sein, dass die Lufttheilchen selbst electricisirt wurden, eine Annahme, die auch keinem öffentlichen Widerspruche begegnet ist.

Durch neuere Arbeiten jedoch, bei denen die in der Luft schwebenden festen Theilchen eine Rolle spielen, wurde diese Annahme erschüttert, und besonders wurde ich in dem schon länger gehegten Zweifel an der Richtigkeit derselben durch noch nicht veröffentlichte Untersuchungen des Herrn Robert v. Helmholtz bestärkt, die derselbe die Güte hatte, mir im hiesigen physikalischen Institute theilweise zu demonstrieren.

Um die Frage der Entscheidung näher zu führen, ob die aus einem electricisirten, glühenden Platindrahte ausströmende Electricität an die Lufttheilchen selbst übergeht, wurde ein dem früher benutzten ähnlicher Apparat construirt.

Als Behälter für die zu untersuchende Luft diente eine tubulirte Glasglocke *A* (Fig. 1) von 46 cm Höhe und 32 cm Durchmesser mit geschliffenem Rande, welche, den Tubus nach unten gerichtet, aufgestellt und oben mit einer Spiegelscheibe geschlossen wurde. Die ganze innere Wand dieses Behälters wurde mit Glycerin bestrichen, und diese vollständig zusammenhängende und das Glas bedeckende Glycerinschicht mit Hülfe eines Stanniolstreifens nach der Erde abgeleitet. Zum Messen des Potentials im Inneren des Behälters wurde, analog dem Thomson'schen water-dropping collector¹⁾ ein eiserner Trichter *B* von 115 ccm Inhalt benutzt, dessen enger Theil in eine Löthrohrspitze aus Platin endigte, sodass, wenn der Trichter mit Quecksilber gefüllt war, dieses in einem feinen Strahle abfloss und in kurzer Entfernung von der Ausflussöffnung in Tropfen ausbrach. Der Trichter, welcher mit einem eingeschliffenen eisernen Stöpsel *c* verschliessbar war, wurde mit Hülfe eines Ringes *d* aus Hartgummi isolirt durch eine Oeffnung in der Mitte der Glascheibe in diese eingefügt, und zwar so, dass der engere Theil in die Glocke hineinragte. In den Tubus der Glasglocke wurde

1) W. Thomson, Repr. of Pap. Chpt. 262.

mittelst eines durchbohrten Korkes ebenfalls ein eiserner Trichter *e* fest eingesetzt und an dem engeren, aus der Glocke hervorragenden Theile desselben ein kurzer Gummischlauch befestigt, der an seinem anderen Ende mit einem eisernen Hahne *g* versehen war. Auf diese Weise konnte das durch den oberen Trichter geflossene Quecksilber beliebig gesammelt und abgelassen werden. Es blieb stets so viel Quecksilber in der Glocke, dass der von oben kommende Strahl direct in das angesammelte Quecksilber floss, und ausserdem der Rand des unteren Trichters immer unter der Oberfläche *h* des Quecksilbers stand. Letzteres floss dann, ohne von Glycerin verunreinigt zu sein, durch den Hahn *g* ab, wurde trotzdem aber vor jedem neuen Gebrauche filtrirt. — Zum Electrisiren der Luft wurde, ähnlich wie früher, ein Platindraht *i* von 0,09 mm Dicke und 6—10 mm Länge benutzt, welcher durch eine isolirt aufgestellte Batterie von zwei Bunsen'schen Elementen zum Glühen gebracht wurde. Derselbe war zwischen die Enden zweier Kupferdrähte *k* gelöthet, die durch enge Glasröhren gezogen waren. Diese wurden durch zwei Siegellackstücke *l* parallel nebeneinander in die Blechröhre *m* eingeschlossen und mit dieser durch eine zweite Oeffnung der Glasscheibe fest eingefügt, sodass der Platindraht sich ungefähr in der mittleren Höhe der Glocke befand. Aus der Blechröhre, welche in leitender Verbindung mit der Erde stand, ragten dann, horizontal umgebogen, nur die beiden Kupferdrähte mit dem Platindrahte hervor. Die Blechröhre *m* war von dem unteren Siegellackstücke *l* vollständig geschlossen, und auch die Oeffnungen der beiden engen Glasröhren waren mit Siegellack ausgefüllt, sodass an dieser Stelle keine Luft von aussen in den Behälter eindringen konnte. — Auf der anderen Seite des Trichters *B* ragte durch eine dritte Oeffnung der Glasscheibe eine ebenfalls nach der Erde abgeleitete Blechröhre *n* in die Glocke hinein. In die Mitte dieser Röhre war eine dünne Glasröhre mit Hülfe zweier Siegellackstücke *o* eingesetzt, von denen das untere den Raum zwischen den beiden Röhren vollständig ausfüllte, und durch die Glasröhre selbst führte ein Kupferdraht *p*, welcher an seinem unteren Ende mit acht horizontal

nach verschiedenen Richtungen zeigenden Nadeln besetzt war. Der Draht p konnte nun so weit gesenkt werden, dass der mit den Nadeln besetzte Theil desselben aus der Röhre n herausragte, während er andererseits auch wieder vollständig in dieselbe zurückgezogen werden konnte. In der ersten Stellung tauchte das äussere Ende von p in das isolirte Quecksilbernäpfchen q , und wurde durch dieses mit einer zum Ausströmen hinreichend starken Electricitätsquelle verbunden; in der zweiten Stellung war der Draht p an dem kupfernen Träger r aufgehängt und stand durch diesen in leitender Verbindung mit der Erde. — Die beiden Blechröhren m und n wurden ebenfalls mit Glycerin bestrichen und hierbei Sorge getragen, dass die von denselben herabfallenden Tropfen weder die horizontal gebogenen Kupferdrähte k , noch die Nadeln benetzen konnte. — Ueber den Trichter B wurde zum Schutze gegen äussere Influenz eine abgeleitete Blechhülle s mit abnehmbarem Deckel gesetzt, und auch die Leitung t zu dem ebenfalls von einer solchen Hülle umgebenen Electrometer wurde vollständig in abgeleitete Metallröhren eingeschlossen. Die Verbindung aller dieser Blechhüllen mit der Erde wurde durch angelöthete Kupferdrähte bewirkt, welche mit ihren freien Enden in Quecksilbernäpfe tauchten, die ihrerseits mit der Gasleitung verbunden waren. — Als Electrometer diente ein Kirchhoff'sches Quadrantelectrometer. Dasselbe ergab für den einen Pol eines hohen Daniell'schen Elementes, wenn der andere Pol zur Erde abgeleitet war, und die Entfernung des Spiegels von der Scala 220 cm betrug, in den hier gegebenen Versuchen eine Ablenkung von 34,0 bis 44,0 Scalentheilen. Bei dieser Stärke der Ladung functionirte das Electrometer am besten. Dieselbe nahm langsam ab — etwa $\frac{1}{3}$ Scalentheil pro Tag —, und daher ist im Folgenden vor jeder Beobachtungsreihe die durch den hohen Daniell hervorgerufene Ablenkung als „Ladung des Electrometers“ angegeben.

Sollte durch die Spitzen geladen werden, so wurde der Kupferdraht p gesenkt, bis sein äusseres Ende in das Quecksilbernäpfchen q tauchte, während die Nadeln in den

Ballon hineinragten. Jetzt wurde eine hinter einem grossen abgeleiteten Blechschirme stehende Reibungselektisirmaschine, deren Conductor mit q verbunden war, die erforderliche Zeit hindurch in Thätigkeit gesetzt, und die Electricität strömte aus den Spitzen in den Ballon. Darauf wurde p wieder gehoben und an r aufgehängt, sodass die Spitzen durch diesen Träger nach der Erde abgeleitet waren. Während der Beobachtung stand natürlich q ebenfalls in leitender Verbindung mit der Erde. — Wenn der Platindraht zum Glühen gebracht werden sollte, so wurde die in Fig. 2 angedeutete Combination hergestellt. In derselben bezeichnen a und b die beiden Bunsen'schen Elemente auf dem durch Paraffinstücke isolirten Glasteller t , ferner c , d , e und f Quecksilbernäpfchen auf Siegellack, von denen e zur Erde abgeleitet war, g eine isolirte Klemmschraube und h einen zum Reguliren des Glühens dienenden Neusilberdraht; x und y stellen die beiden Klemmschrauben an den Enden der Kupferdrähte k dar, welche zum Platindrahte i — auch Fig. 1 — führten. Das zwischen a und b eingefügte Ansatzstück z konnte zur Erde abgeleitet oder auch mit der zum Laden benutzten Electricitätsquelle verbunden werden. Sollte der Platindraht nicht glühen, so wurde die in Fig. 3 skizzirte Verbindung hergestellt. Die Weise des Ladens geht aus den Figuren 2 und 3 hervor, wenn man beachtet, dass für die in Fig. 2 gegebene Combination die Verbindung df mittelst einer isolirten Handhabe zuletzt geschlossen und umgekehrt zur Herstellung der in Fig. 3 gegebenen Verbindung ebenso zuerst geöffnet wurde. — Die Ladung im Inneren des Behälters endlich wurde auf folgende Weise constatirt. Nachdem alle Conductoren abgeleitet waren, wurde der Stöpsel c aus dem Trichter genommen, der Deckel von s aufgesetzt und der Nullpunkt beobachtet; dann wurde die bis dahin abgeleitete Verbindung t des Trichters mit dem Electrometer durch eine Wippe isolirt, die Ablenkung der Nadel festgestellt, s wieder abgeleitet und der Nullpunkt zum zweiten mal beobachtet; endlich wurde der Deckel von r gehoben und der Trichter mit dem Stöpsel wieder geschlossen.

Wenn der Behälter mit frischer Luft gefüllt war, so

betrug — analog den früheren Versuchen — die Ablenkung bei fließendem Quecksilber, wenn sich die Ladung des Electrometers z. B. auf 39,5 belief:

nach der ersten Minute	+ 20,3,
„ „ zweiten „	+ 22,0,
„ „ dritten „	+ 22,3,
„ „ vierten „	+ 22,3.

Diese Ablenkung blieb dann bei weiterem Durchfließen des Quecksilbers fast vollständig constant, solange dasselbe noch in dem weiteren Theile des Trichters *B* stand; sie schwankte natürlich mit der Ladung des Electrometers und ist theilweise zurückzuführen auf die im Inneren des Behälters befindlichen electricischen Mengen, im übrigen aber anzusehen als eine constante Ladung des Tropfapparates. Der Kürze wegen soll sie im Folgenden als „ursprüngliche Ladung“ bezeichnet werden. Da nun — wie im obigen Beispiele, so auch sonst — das Maximum der Ladung fast erreicht wurde, nachdem der Trichter eine Minute lang mit dem Electrometer isolirt verbunden war, und sich andererseits der Nullpunkt bei längerer Ablenkung um ein Geringes nach der Richtung der Ablenkung verschob, so wurden bei den hier gegebenen Beobachtungen die in einer Minute erreichten Ablenkungen als Zahlen für die Grösse der Ladungen angenommen. Die gegebenen Zahlen sind also, besonders bei grossen Ablenkungen, zu klein, reichen aber für die aus ihnen gezogenen Schlüsse vollständig aus.

Zunächst wurden die früher (l. c.) angestellten Versuche wiederholt. Die Resultate waren im wesentlichen den früheren ähnlich, und die sich zeigenden Abweichungen finden ihren Grund theilweise in der bedeutend längeren Leitung zum Electrometer, besonders aber darin, dass der jetzt benutzte Luftbehälter mehr als das dreifache Volumen des früheren hatte. Die Ladung mit schwachen Electricitätsquellen trat nämlich langsamer ein, als früher, und kam auch der benutzten Electricitätsquelle nicht so nahe, wie in den früheren Versuchen; doch konnten auch jetzt, wenn der Draht z. B. fünf Minuten glühte, mit Hilfe eines Daniell-

schen Elementes nach Belieben entgegengesetzte Ladungen hervorgerufen werden. Ferner war die Abnahme einer auf irgend eine Weise erzielten Ladung eine schnellere als in den früheren Versuchen, hatte aber im allgemeinen denselben Verlauf.

Da in den nächsten Versuchen nur durch die Spitzen geladen werden sollten, wurde der überflüssige Platindraht *i* mit der Röhre *m* entfernt und die Oeffnung in der Glasscheibe durch einen Kork geschlossen, der auf seiner Innenseite mit Glycerin bestrichen war. Durch diese Oeffnung konnte dann auch, sobald es erforderlich war, leicht frische Luft mit Hülfe eines Blasebalges in den Ballon gebracht werden, ohne dass die Glasscheibe abgenommen werden musste. Damit ein Anhalt für die Menge der Electricität gewonnen würde, welche aus den Spitzen in den Ballon strömte, wurde in die Leitung vom Quecksilbernäpfchen *q* zum Conductor der Electrisirmaschine ein Funkenmikrometer eingeschaltet und die Anzahl der überspringenden Funken gezählt. Der Abstand der beiden Kugeln des Funkenmikrometers betrug bei den in dieser Arbeit angegebenen Versuchen, wenn nichts anderes angegeben ist, 2 mm. Wenn sich frische Luft in dem Behälter befand, so konnten, wie früher, durch einige Funken starke Ladungen hervorgebracht werden. Diese wurden um so geringer, je häufiger mit der gleichnamigen Electricität durch die Spitzen geladen wurde. Für die folgende Beobachtungsreihe war mit Hülfe des Blasebalges frische Zimmerluft in den Ballon gebracht, infolgedessen die sofort darauf gemessene Ladung +35,0 betrug. In der ersten Columnne ist die Zeit der Beobachtung (Isolation der Leitung zum Electrometer) angegeben, in der zweiten die Anzahl der Funken zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers und in der dritten die beobachtete Ablenkung; hier bedeutet das Zeichen ∞ , dass das Bild der Scala (500 Scalentheile) aus dem Gesichtsfelde getrieben wurde, und zwar, wo angegeben, in der Zeit, welche neben das Zeichen ∞ in Klammern gesetzt ist, in den anderen Fällen in noch kürzerer Zeit.

Ladung des Electrometers: 44,0.

Anzahl d. Funken	Zeit der Beobachtung	Ablenkung	Anzahl d. Funken	Zeit der Beobacht.	Ablenkung
—	7 Uhr 18 Min.	+ 35,0	50	8 U. 1 M.	+ 134,0
10	21	+ ∞	50	3	+ 123,0
50	23	+ ∞	50	6	+ 113,0
50	25	+ ∞	50	9	+ 99,0
50	27	+ ∞	50	12	+ 93,0
50	29	+ ∞ (20 Sec.)	50	15	+ 84,0
50	31	+ ∞ (30 ")	50	17	+ 75,0
50	34	+ ∞ (60 ")	50	21	+ 77,0
50	37	+ 402,0	50	23	+ 70,0
50	40	+ 355,0	50	26	+ 68,0
50	43	+ 290,0	50	29	+ 65,0
50	46	+ 253,0			
50	49	+ 217,0	—	8 U. 50 M.	+ 37,0
50	52	+ 187,0	50	52	+ 57,0
50	55	+ 164,0			
50	58	+ 152,0			

Schneller ging der ganze Vorgang von statten, wenn die Kugeln einander berührten, und die Electricirmaschine jedesmal 1 Minute lang in Thätigkeit gesetzt wurde. Dies geht aus folgender Beobachtungsreihe hervor, für welche ebenfalls der Ballon durch den Blasebalg mit frischer Zimmerluft gefüllt war.

Ladung des Electrometers: 44,0.

Zugeführte Electricität	Zeit d. Beob.	Ablenkung
—	9 Uhr 25 Min.	+ 37,0
10 Funken (2 mm)	27 "	+ ∞ (15 Sec.)
1 Minute 0 "	29 "	+ ∞ (30 ")
1 " 0 "	31 "	+ 227,0
1 " 0 "	34 "	+ 138,0
1 " 0 "	37 "	+ 95,0

War in dieser letzten Weise die Ladungsfähigkeit der Luft schnell vertrieben, so konnte häufig nach einiger Zeit, etwa 10—20 Minuten, durch einige Funken wieder etwas stärker geladen werden, als der zuletzt beobachteten Zahl entsprach, doch waren es immer nur einige wenige Scalentheile, die hier in Betracht kamen.

Vollständig konnte andererseits durch wiederholtes Laden durch die Spitzen die Ladungsfähigkeit der Luft im

Ballon nicht beseitigt werden. Es war dies aber auch, selbst wenn die beobachteten Ladungen lediglich auf electrisirten Staub zurückzuführen sind, nicht zu erwarten, denn beim Heben und Senken des Kupferdrahtes mit den Spitzen wurde jedenfalls durch die Glasröhre, in welcher sich derselbe bewegte, Staub in den Behälter gebracht, und auch von den Spitzen konnten feine Staubtheilchen, die trotz der grössten Sorgfalt nicht entfernt worden waren oder sich später daran festgesetzt hatten, beim Ausströmen der Electricität in den Ballon geschleudert werden.

Damit auch diese letzten Spuren von Ladungsfähigkeit vertrieben würden, wurde der Ladungsapparat mit den acht Spitzen durch einen ähnlichen ersetzt, welcher in Fig. 4 dargestellt ist. An den Kupferdraht *a* wurde eine feine Nähnadel *b* gelöthet, derselbe durch eine enge Glasröhre gezogen, welche sich oben kugelförmig erweiterte, diese Kugel voll Baumwolle gestopft und bis auf eine kleine Oeffnung für den Kupferdraht mit Siegelack verschlossen, sodass dieser mit der Nadel gehoben und gesenkt werden konnte. Diese Glasröhre wurde mit den Siegelackringen *d* luftdicht in die Blechröhre *e* eingesetzt und letztere endlich statt der Röhre *n*, Fig. 1, in den Deckel *f* des Ballons eingekittet und abgeleitet. *g* und *q* bezeichnen Quecksilbernäpfchen, von denen *q* wie früher isolirt mit dem Conductor der Electrisirmaschine verbunden werden konnte, während *g* in leitender Verbindung mit der Erde stand. Durch diese einzelne Spitze wurde in ähnlicher Weise geladen, wie früher, und es ist klar, dass jetzt noch weniger leicht Staub in das Innere des Ballons gelangen konnte, als früher.

Es war mir ferner aufgefallen, dass, wenn die Ladungsfähigkeit der Luft bereits auf ein geringes Maass reducirt war, die freilich kleinen Ladungen um so grösser wurden, je weiter die Kugeln des Funkenmikrometers voneinander entfernt waren. Daher wurde letzteres auf andere Weise eingeschaltet, und zwar so, dass die eine Kugel sowohl mit dem Conductor der Electrisirmaschine, als auch mit der Spitze verbunden war, während die gegenüberstehende Kugel mit der Erde in leitender Verbindung stand. Betrug

die Entfernung der beiden Kugeln 1 mm, so ging ein continuirlicher Funkenstrom zwischen ihnen über, trotzdem fand aber ein ununterbrochenes Ausströmen aus der Spitze statt, und in staubhaltiger Luft ergaben sich regelmässige Ladungen.

Folgende Beobachtungsreihe ist für Luft aufgestellt, die am Tage vorher durch den Blasebalg in den Ballon gebracht war und kurz vor den angegebenen Beobachtungen zu einem anderen Zwecke zweimal mit 10 Funken bei 2 mm Kugelabstand in der früheren Weise geladen war.

Ladung des Electrometers: 36,0.

Dauer der Ladung	Zeit der Beobachtung	Ablenkung	Dauer der Ladung	Zeit der Beobachtung	Ablenkung
1 Min. pos.	5 Uhr 3 Min.	+ 380,0	5 Min. pos.	5 Uhr 56 Min.	+ 25,0
1 " "	" " 6 "	+ 330,0	5 " "	6 " 10 "	+ 24,0
1 " "	" " 9 "	+ 263,0			
2 " "	" " 14 "	+ 175,0			
3 " "	" " 20 "	+ 101,0	1 " neg.	6 Uhr 23 Min.	+ 3,0
4 " "	" " 29 "	+ 45,0	1 " "	" " 26 "	+ 4,0
5 " "	" " 37 "	+ 38,0	1 " "	" " 29 "	+ 4,0
5 " "	" " 45 "	+ 29,0	1 " pos.	" " 32 "	+ 24,0

Während die früher beobachteten kleinsten Ablenkungen immer noch grösser waren, als die durch ein Daniell'sches Element hervorgebrachte (Ladung des Electrometers), sieht man, dass bei der jetzigen Anordnung das Gegentheil eintrat, und dass ausserdem die „ursprüngliche“ positive Ladung durch negative Electricität nicht überwunden werden konnte. Die Ladungsfähigkeit verschwand also nicht absolut, aber man sieht doch, dass sie umsomehr abnahm, je sorgfältiger das Auftreten von Staubtheilchen vermieden wurde.

Jene grossen Ladungen konnten aber in der so behandelten Luft weder an demselben Tage, noch später wieder erreicht werden, und zwar ebensowenig, wenn die der zuerst benutzten gleichnamige, als wenn die entgegengesetzte Electricität angewendet wurde. Kam jedoch auf irgend eine Weise frische Zimmerluft in den Ballon, z. B. dadurch, dass das unten angesammelte Quecksilber abgelassen wurde, oder wenn man absichtlich frische Luft mit dem Blasebalg ein-

führte, so konnte sofort durch die Spitze wieder geladen werden. Ein anderes Resultat ergab sich dagegen, wenn die mit dem Blasebalg in den Ballon geführte Luft durch einen Baumwollepfropfen gepresst und auf diese Weise vom Staube gereinigt wurde. Für die hierüber angestellten Versuche wurde einer etwa 20 cm langen und 1 cm weiten Glasröhre die aus Fig. 5 ersichtliche Gestalt gegeben, sodass der Durchmesser der engen Mündung bei *Z* etwa 1 mm betrug. Die Röhre wurde voll Baumwolle gestopft und mit ihrem kürzeren Schenkel durch einen Kork *U* in die Oeffnung der Glasscheibe *V* fest eingefügt. An das Ende *W* dieser Glasröhre wurde mittelst eines Gummischlauchs der Blasebalg angesetzt und dann die Anzahl der Zusammenpressungen des Blasebalges als Maass für die Menge der in den Ballon geschafften frischen Luft benutzt. Eine kleine Feder, welche vor und nach den massgebenden Versuchen vor der Mündung *Z* im Ballon angebracht war, zeigte durch ihre Bewegung, dass auch wirklich durch den Baumwollepfropfen Luft in den Behälter gepresst wurde. Zum Laden ist auch in diesen Versuchen der in Fig. 4 dargestellte Apparat benutzt, durch welchen jedoch staubhaltige Luft ebenso stark geladen werden konnte, als wenn mehrere Spitzen angewendet wurden, und ausserdem war das Funkenmikrometer wieder wie gewöhnlich eingeschaltet. Die Luft war durch das Ausströmen positiver Electricität unfähig gemacht, grössere Ladungen aufzunehmen, und nach einiger Zeit wurde folgende Beobachtungsreihe aufgestellt.

Ladung des Electrometers: 34,0.

Anzahl der Funken (2 mm)	Zeit der Beobachtung	Ablenkung
—	3 Uhr 11 Min.	+ 22,0
10	" " 14 "	+ 30,0
10	" " 25 "	+ 27,2
10	" " 27 "	+ 28,2

Durch 15 Zusammenpressungen des Blasebalgs wurde frische Luft in den Ballon gebracht.

10 | 3 Uhr 33 Min. | + 27,5

Durch 150 Zusammenpressungen des Blasebalgs wurde eine grössere Menge frischer Luft in den Ballon geführt.

Anzahl der Funken (2 mm)	Zeit der Beobachtung	Ablenkung
—	3 Uhr 52 Min.	+ 19,0
10	" " 54 "	+ 38,0
10	" " 56 "	+ 39,0

Man sieht, dass die Ladungsfähigkeit der Luft erst zunahm, wenn ihr grosse Mengen filtrirter Luft zugeführt wurden und auch dann nur in relativ sehr geringem Grade, während andererseits, wie bemerkt, das Eintreten selbst geringer Quantitäten staubhaltiger Luft die Ladungsfähigkeit sofort erhöhte und eine etwas grössere, z. B. durch einen Druck mit dem Blasebalg in den Ballon gepresste Menge einen wesentlichen Einfluss ausübte. Es kann daher nicht mehr zweifelhaft sein, dass der Träger jener grossen Ladungen der in der Luft schwebende Staub ist. Nun scheint es mir aber selbstverständlich zu sein, dass aus einem derartigen Baumwollepfropfen durch den oft wiederholten Luftzug Spuren von Staub gerissen werden, und wenn dies der Fall ist, so kann man die beobachtete geringe Erhöhung der Ladungsfähigkeit auf diese wenigen Staubtheilchen zurückführen. Da ausserdem gezeigt ist, dass die Ladungsfähigkeit um so mehr abnimmt, je sorgfältiger das Auftreten von Staub vermieden wird, ein absolut staubfreier Raum aber für die vorliegenden Versuche, bei denen Bewegungen nicht zu vermeiden und trockene Isolatoren nothwendig waren, nicht hergestellt werden konnte, so glaube ich schliessen zu dürfen, dass durch Electricität, welche aus Spitzen, also überhaupt aus festen Conductoren, bei gewöhnlicher Temperatur ausströmt, allgemein nicht die Luft selbst statisch electrisirt wird, sondern der in derselben suspendirte, aus festen oder flüssigen Theilchen bestehende Staub. Andererseits aber sieht man unter Berücksichtigung des oben angegebenen Versuchs über die sichtbaren, in der Luft schwebenden Theilchen, dass durch das Ausströmen von Electricität aus festen Conductoren die grosse Masse der Staub-

theilchen sehr schnell, die letzten Reste wesentlich langsamer vertrieben werden.

Für den folgenden Versuch wurde die Röhre *m*, Fig. 1, mit dem Platindrahte wieder eingesetzt. Nachdem die Luft in der angegebenen Weise durch positive Electricität staubfrei gemacht war, und keine grösseren Ladungen mehr hervorgebracht werden konnten, wurde der Platindraht zum Glühen gebracht, während die Batterie aus den beiden Bunsen'schen Elementen bei *z*, Fig. 2, zur Erde abgeleitet war. Darauf wurde versucht, die so behandelte Luft wieder durch die Spitze zu laden. Es ergab sich folgende Beobachtungsreihe.

Ladung des Electrometers: 37,5.

Anzahl der Funken (2 mm)	Zeit der Beobachtung	Ablenkung
—	8 Uhr 51 Min.	+24,0
10	" " 53 "	+49,0
Jetzt wurde der Platindraht 5 Minuten lang in helles Glühen versetzt.		
—	9 Uhr 10 Min.	+27,0
10	" " 12 "	+∞ (30 Sec.)

Man sieht, dass die Luft, welche durch die Spitze nicht mehr erheblich electricisirt werden konnte, durch das Glühen des Platindrahtes wieder in hohem Grade ladungsfähig gemacht wurde. Bei weiteren Versuchen hierüber zeigte sich, dass die Ladungsfähigkeit um so mehr zunahm, je länger und heller der Draht glühte, und bei sehr hellem Glühen schon eine Minute zur Erhöhung der Ladungsfähigkeit ausreichte. Während z. B. vor dem Glühen zehn Funken (2 mm) eine Ablenkung von +51,0 hervorbrachten, wurde, nachdem der Draht eine Minute lang hell geglüht hatte, durch dieselbe Operation eine Ablenkung von +135,0 erzeugt. Schwaches Glühen hatte bei kurzer Dauer keinen bemerkbaren Einfluss, wurde dasselbe aber längere Zeit hindurch fortgesetzt, so trat eine verhältnissmässig geringe Erhöhung der Ladungsfähigkeit ein. Zehn Funken (2 mm) ergaben z. B. vor dem Glühen +43,0, nach demselben bei einer Dauer

von fünf Minuten +47,0; in einem anderen Falle wurde vorher durch zehn Funken (2 mm) eine Ablenkung von +37,0 hervorgebracht, nachher, wenn der Draht eine Stunde lang geglüht hatte, eine solche von +106,0.

Eine auf diese Weise entstandene Ladung konnte durch weiteres Ausströmen von gleichnamiger Electricität wieder vertrieben werden, und es zeigte sich hierbei ein ähnlicher Verlauf, als wenn frische, staubhaltige Luft durch Spitzen geladen war und durch weiteres Ausströmen gleichnamiger Electricität wieder ladungsunfähig gemacht wurde.

Damit die Zahlen der folgenden Beobachtungsreihen mit den früher angegebenen verglichen werden können, welche sich auf staubhaltige Luft beziehen, sind hier nur solche Beobachtungen aufgeführt, bei denen die acht Spitzen in der Röhre *n* (Fig. 1) benutzt sind. Im folgenden Beispiele war positive Electricität so lange aus den Spitzen ausgeströmt, bis keine grösseren Ladungen mehr eintraten. Nachdem darauf der Platindraht eine Stunde hindurch geglüht hatte, wurde wieder durch die Spitzen geladen, und es ergab sich folgende Beobachtungsreihe.

Ladung des Electrometers: 44,0.

Zugeführte Electricität	Zeit d. Beob.	Ablenkung
—	7 Uhr 56 Min.	—23,0
10 Funken (2 mm)	7 " 58 "	+∞ (10 Sec.) [+∞ (15 Sec.)]
1 Minute 0 mm	8 " 3 "	+189,0 [+∞ (30 ")]
1 " 0 "	8 " 6 "	+111,0 [+227,0]
1 " 0 "	8 " 9 "	+98,0 [+138,0]
1 " 0 "	8 " 13 "	+96,0 [+95,0]

Vergleicht man die Zahlen der dritten Columnne mit den entsprechenden — hier eingeklammerten — Zahlen auf p. 457, welche sich bei Anwendung derselben Operationen auf staubhaltige Luft ergeben haben, so sieht man, dass erstere schneller auf kleine Werthe herabsinken, als letztere. Dies tritt noch deutlicher hervor, wenn man für jede Beobachtung eine bestimmte Anzahl von Funken zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers überspringen lässt, sodass auf diese Weise der ganze Vorgang längere Zeit in Anspruch nimmt; auch befindet sich dieses Verhalten in Einklang mit der jetzt zu

besprechenden allmählichen Abnahme einer grösseren Ladung, sobald keine Electricität weiter durch die Spitzen zugeführt wurde, sondern die Luft sich selbst überlassen blieb.

Diese Abnahme wurde festgestellt, indem bei fließendem Quecksilber der Trichter isolirt mit dem Electrometer verbunden blieb, und die Ablenkung von Minute zu Minute beobachtet wurde. Von den beiden folgenden Tabellen bezieht sich die erste auf frische Zimmerluft, welche durch Abnahme der Glasscheibe in den Ballon gebracht und dann mit einigen Funken geladen war; die zweite Tabelle ist an demselben Tage für dieselbe Luft aufgestellt: nachdem die Ladungsfähigkeit derselben durch das Ausströmen positiver Electricität aus den Spitzen soweit reducirt war, dass zehn Funken (2 mm) eine Ablenkung von +40,0 ergaben, wurde der Platindraht eine Minute lang in sehr helles Glühen versetzt, infolge dessen die Ladung auf +5,9 zurückging, und dann wurde durch fünf Funken (2 mm) geladen.

Ladung des Electrometers: 35,0.

Zeit	Ablenkung	Diff. der Ablenkung	Zeit	Ablenkung	Diff. der Ablenkung
1 Min.	+176,5	2,0	1 Min.	+207,0	26,0
2 "	+174,5	3,5	2 "	+181,0	12,0
3 "	+171,0	3,2	3 "	+169,0	8,0
4 "	+167,8	3,7	4 "	+161,0	6,0
5 "	+164,1	3,1	5 "	+155,0	7,0
6 "	+161,0	3,8	6 "	+148,0	5,0
7 "	+157,2	3,2	7 "	+143,0	7,0
8 "	+154,0	3,0	8 "	+136,0	6,0
9 "	+151,0	3,8	9 "	+130,0	4,0
10 "	+147,2	2,4	10 "	+126,0	6,0
11 "	+143,8	3,5	11 "	+120,0	4,0
12 "	+140,3	3,5	12 "	+116,0	5,0
13 "	+136,8	3,6	13 "	+111,0	3,0
14 "	+133,2	3,0	14 "	+108,0	3,0
15 "	+130,2	3,8	15 "	+105,0	5,0
16 "	+126,4	1,9	16 "	+100,0	2,0
17 "	+124,5	3,0	17 "	+ 97,5	3,0
18 "	+121,5	3,1	18 "	+ 94,5	3,0
19 "	+118,4	3,2	19 "	+ 91,5	3,0
20 "	+115,2		20 "	+ 88,5	

Während also im ersten Falle die schwächere Ladung von +176,5 in 20 Minuten auf +115,2 gesunken ist, hat im

zweiten Falle bei stärkerer Ladung in derselben Zeit eine Abnahme von + 207,0 auf + 88,5 stattgefunden.

Von Interesse ist es auch, dass sowohl frische Zimmerluft als auch staubfreie Luft, die durch das Glühen des Platindrahtes wieder ladungsfähig gemacht war, ihre Ladungsfähigkeit auch dann allmählich verlor, wenn man sie längere Zeit ruhig in dem Ballon stehen liess. So war z. B. mit Hülfe des Blasebalgs der Ballon mit frischer Luft gefüllt, sodass durch zehn Funken die Ablenkung ∞ erzielt worden wäre. Wurde jedoch jetzt nicht geladen, sondern blieb die Luft 24 Stunden sich selbst überlassen, so betrug, wenn nach dieser Zeit mit zehn Funken geladen wurde, die Ablenkung + 395,0. War andererseits so lange durch die Spitzen Electricität zugeführt, bis zehn Funken eine Ablenkung von + 44,0 ergaben, und glühte dann der Draht 30 Minuten hell, so brachten 22 Stunden später zehn Funken nur die Ablenkung + 107,0 hervor, während sie direct nach dem Glühen eine Ladung erzeugt haben würden, wodurch das Bild der Scala schnell aus dem Gesichtsfelde bewegt worden wäre. Blieb der Ballon mit der ladungsfähigen Luft noch länger stehen, so nahm auch die Ladungsfähigkeit noch weiter ab, und zwar verlor, wie in obigem Beispiele, die durch den glühenden Platindraht wieder ladungsfähig gemachte Luft diese Eigenschaft schneller als staubhaltige Zimmerluft, ein Resultat, welches mit oben angegebenen Beobachtungen über die allmähliche Abnahme einer Ladung in Einklang steht.

Es bleibt mir noch übrig, zu bemerken, dass Luft, welche durch die aus den Spitzen ausströmende Electricität staubfrei gemacht und dann durch den glühenden Platindraht geladen war, sich ähnlich verhielt, wie staubfreie, durch das Glühen des Drahtes wieder ladungsfähig gemachte Luft, wenn diese durch die Spitzen geladen war: auch eine auf solche Weise erzielte Ladung konnte durch das Ausströmen von gleichnamiger Electricität aus den Spitzen wieder vertrieben werden.

Zwischen positiver und negativer Electricität konnte, bei Berücksichtigung jener „ursprünglichen“ positiven Ladung, kein Unterschied bemerkt werden.

Aus den angegebenen Beobachtungen geht hervor, dass durch das Glühen des Platindrahtes staubfreie Luft so verändert wird, dass sie sich in Bezug auf die aus Spitzen in dieselbe einströmende Electricität wieder ebenso verhält wie staubhaltige Luft. Zur Entscheidung der Frage, ob bei dieser Einwirkung das zum Festlöthen des Platindrahtes benutzte Metall einen wesentlichen Einfluss gehabt hatte, wurden zwei sorgfältig gereinigte Klemmschrauben zum Einspannen des Platindrahtes benutzt: der Erfolg war derselbe. Hierbei wurde auch Sorge getragen, dass die Einwirkung sehr feiner Quecksilbertropfen, welche an den Klemmschrauben bisweilen bemerkt waren, ausgeschlossen wurde: nachdem nämlich der Draht und die Klemmschrauben auf das sorgfältigste gereinigt und wieder eingesetzt waren, wurde der Luft so lange durch die Spitzen Electricität zugeführt, bis nach früheren Beobachtungen angenommen werden musste, dass die Ladungsfähigkeit auf ein Minimum reducirt war; dann wurde geglüht und, ohne dass eine Beobachtung gemacht worden wäre, durch die Spitzen geladen. Es zeigte sich auch jetzt, wo vor dem Glühen kein Quecksilber im Ballon bewegt worden war, dass die Ladungsfähigkeit wie gewöhnlich wieder eingetreten war. Hiernach ist es fast überflüssig, auch noch folgenden Versuch zu erwähnen. Statt der Kupferdrähte wurden zwei dickere Platindrähte benutzt und an die Enden derselben der dünne Platindraht festgeschweisst; durch kurze Glasröhren wurden die Platindrähte in einen Kork isolirt eingefügt und vor dem Einsetzen in den Ballon in einer Bunsenflamme ausgeglüht, sodass weder Quecksilber, noch irgend eine andere Substanz an dem glühenden Platindrahte oder in dessen Nähe vorhanden sein konnte. Auch hier trat die verschwundene Ladungsfähigkeit wieder ein. Eine Wirkung des Glycerins dürfte ebenfalls ausgeschlossen sein, da in den letzten Controlversuchen die Drähte, ohne von einer mit Glycerin bestrichenen Röhre eingeschlossen zu sein, frei in den Ballon hineinragten, und die Entfernung des glühenden Drahtes von dem an den Wänden des Ballons befindlichen Glycerin für eine Einwirkung zu gross war, zumal selbst bei längerem Glühen die erwähnten Klemmschrauben nur wenig erwärmt wurden. Es

ist daher sehr wahrscheinlich, dass von dem glühenden Platindrahte Theilchen fortgeschleudert wurden, die sich als ein feiner Staub im Innern des Gefässes zerstreuten.

Zum Beweise hierfür wurden zwei Platindrähte von derselben Sorte unter dem Mikroskope miteinander verglichen: beide waren vollständig gleichmässig und von gleicher Dicke. Der eine von ihnen, welcher 6,9 mg wog, wurde dann mit Klemmschrauben zwischen zwei durch einen Kork zusammengehaltene Kupferdrähte gespannt und in einen kleinen Glasballon von 6 cm Durchmesser eingeschlossen. Nachdem er etwa 20 Stunden meistens sehr hell geglüht hatte, betrug sein Gewicht nur noch 5,8 mg, hatte also um 1,1 mg abgenommen, und unter dem Mikroskope zeigte sich, dass der Draht stark angegriffen war und, mit dem anderen Stücke verglichen, an Volumen verloren hatte. Damit die Unterschiede noch deutlicher hervorträten, und namentlich das verschwundene Platin nachgewiesen werden könnte, wurde darauf ein längeres Stück von einem etwas dickeren Platindrahte in gleicher Weise behandelt. Der Draht wog vor dem Glühen 26,2 mg, nach demselben nur noch 21,9 mg, und auch die Dicke hatte auf der Strecke, wo das Glühen am intensivsten gewesen war, abgenommen. Ausserdem hatte sich an der inneren Wand des Glaskolbens ein russartiger Niederschlag gebildet, welcher sich jedoch wider Erwarten nicht vollständig in Königswasser löste. Es schien, als ob der an den Klemmschrauben haftende Lack von Einfluss gewesen war. Daher wurden die Kupferdrähte durch zwei dickere Platindrähte ersetzt, welche in Glasröhren eingeschmolzen waren und an ihren Enden den ebenfalls eingeschmolzenen dünnen Platindraht trugen. Wie Fig. 6 andeutet, wurde dann dieser Apparat mit einem Korne in ein Kochfläschchen von 16 cm Höhe eingesetzt und dieses mit dem Halse nach unten aufgestellt. Nachdem der Draht eine Stunde lang geglüht hatte, zeigte sich an den Stellen *a* und *b* des Kolbens, welche vertical über den nach oben gerichteten Strecken des Platindrahtes lagen und daher am stärksten glühten, ein bläulich-weisser, metallisch glänzender Niederschlag; nach zwei Stunden hatte dieser beiderseits an Ausdehnung gewonnen, und in der Mitte war je eine gelb-

braune Färbung zu bemerken, welche bei weiterem Glühen ebenfalls an Grösse zunahm. Später traten an den bezeichneten Stellen rothviolette, blaue, grüne, dann wieder gelbe, rothviolette etc. Flecke auf, sodass schöne farbige Ringe entstanden. Im durchgehenden Lichte war die Färbung grau-braun. Auch an den übrigen Theilen des Kochfläschchens hatte sich, nach unten abnehmend, ein feiner, grau-brauner Niederschlag gebildet, welcher in wiederholten Versuchen durch eine zwischen den beiden Flecken *a* und *b* (Fig. 6) befindliche, senkrecht zur Ebene des Drahtes stehende scharfe Grenzlinie in zwei Theile geschieden war. Dieser Russ konnte sehr leicht von dem Glase entfernt werden, während jene Flecke fest daran hafteten. — Da bei dieser Anordnung der Platindraht nur mit Glas in Berührung kam, und der zum Verschliessen dienende Kork bei seiner Lage und verhältnissmässig grossen Entfernung von jenem keine Rolle spielen konnte, so musste man schliessen, dass der Niederschlag durch das von dem glühenden Drahte verschwundene Platin entstanden war. Zur Vervollständigung des Beweises wurde der Niederschlag mit Königswasser behandelt. Hierbei verschwanden die Flecke jedoch nur sehr langsam, die Lösung aber ergab, zur Trockne eingedampft, eine gelbe Masse, welche, wenn Platin vorhanden war, Platinchlorid sein musste; wurde sie in Wasser gelöst, die Lösung dann filtrirt und bis auf eine geringe Menge wieder eingedampft, so entstand eine goldgelbe Flüssigkeit, und in dieser zeigte sich auf einen Zusatz von concentrirter Chlorkaliumlösung ein schwacher, aber deutlicher, gelber Niederschlag, der unter dem Mikroskope von Kaliumplatinchlorid nicht zu unterscheiden war. Bei der getroffenen Anordnung konnte aber nur Platin in Betracht kommen, und daher ist hiermit der Nachweis desselben als geführt anzusehen.

Da somit eine Abnahme, sowohl des Volumens als auch des Gewichtes eines glühenden Platindrahtes constatirt, ferner das Entstehen des erwähnten Niederschlages an der Glaswand beobachtet und endlich auch durch die chemische Untersuchung des letzteren das Vorhandensein von Platin in demselben nachgewiesen ist, so kann es nicht mehr zweifel-

haft sein, dass jene, durch einen glühenden Platindraht hervorgerufene Aenderung der staubfreien Luft in Bezug auf ihre Ladungsfähigkeit durch eine Spitze einfach darin besteht, dass von dem Drahte Theilchen in die Luft geschleudert werden, und letztere hierdurch wieder die Eigenschaften staubhaltiger Luft erhält. Ob nun Platin- oder Platinoxydtheilchen fortgeschleudert werden, oder ob das Platin verdampft und sich in geringer Entfernung vom Drahte wieder zu festen Theilchen condensirt, spielt für die vorliegende Untersuchung keine Rolle; doch möchte ich bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass ich zweimal Gelegenheit hatte, an durchgeschmolzenen Drähten einen kleinen Krystall zu beobachten, welcher scharf abgegrenzt am Drahte haftete.

Consequenter Weise ist aus den angegebenen Beobachtungen weiter zu schliessen, dass auch die aus einem glühenden Platindrahte ausströmende Electricität nicht die ihn umgebenden Lufttheilchen selbst statisch electricisirt, sondern an den festen, d. h. nicht gasförmigen Theilchen haftet, welche electricisirt von dem glühenden Drahte fortgeschleudert werden; man muss annehmen, dass die Beobachtungen, welche sich auf die Electricisirung von Luft durch einen electricisirten glühenden Draht beziehen, dahin zu interpretiren sind, dass in denselben — wenigstens vorzugsweise — nicht Electricität beobachtet ist, die auf den Luftmoleculen selbst ihren Sitz hat, sondern auf den festen, sich in der Luft bereits befindlichen oder hineingeschleuderten Theilchen. Dasselbe wird auch von Flammen gelten, und wenn es gelänge, eine Flamme herzustellen, durch welche in einen staubfreien Raum gar keine festen, nämlich nicht gasförmigen Theilchen gelangten, so dürften in der eingeschlossenen Luft auch nicht jene grossen Ladungen durch die electricisirte Flamme hervorgebracht werden.

Man wird nach diesen Beobachtungen immer mehr zu der Vorstellung gedrängt, dass atmosphärische Luft — und ebenso werden sich auch andere Gase verhalten — weder durch Spitzen, noch durch glühende Körper statisch electricisirt werden kann. Nun findet aber auch in staubfreier Luft ein Glimmen an den geladenen Spitzen statt, und der Luft

zug an dem stark geladenen glühenden Drahte ist so stark, dass hierdurch die Intensität des Glühens vermindert wird. Es entsteht daher die Frage: wo bleibt die ausströmende Electricität? Hierüber will ich mich jedoch nicht in Vermuthungen ergehen, es sind weitere Experimente zur Aufklärung dieser Verhältnisse anzustellen.

Aus dem Umstande ferner, dass ein glühender Platindraht (p. 467) in 20 Stunden um 1,1 mg abnimmt, und schon das Glühen von einer Minute ausreicht, eine zum Nachweise von Electricität genügende Menge von Theilchen in den Ballon zu bringen, ist — wenn man nach dem Vorhergehenden von einer Einwirkung des den glühenden Draht einschliessenden Lothes absieht — zu schliessen, dass der tausendste Theil eines Milligramms Platin als Platin- oder Platinoxydstaub in dem Behälter vertheilt durch die aus einer Spitze ausströmende Electricität nachgewiesen werden kann; andererseits aber darf man daraus einen Schluss ziehen auf die ausserordentliche Feinheit dieser Theilchen.

Ich möchte nicht schliessen, ohne noch einen Versuch anzuführen, der sich ebenfalls auf das Ausströmen von Electricität aus einer Spitze bezieht. Bei der schon früher benutzten Einschaltung des Funkenmikrometers, in welcher die eine Kugel sowohl mit der Electrisirmaschine, als auch mit der Spitze verbunden war, während die gegenüberstehende nach der Erde abgeleitet war, musste sich constatiren lassen, bei welcher Entfernung der beiden Kugeln ein Ausströmen stattfand. In den hierüber angestellten Versuchen wurde der in Fig. 4 skizzirte Ladungsapparat benutzt, und zum Laden wurde für jede Beobachtung die Electrisirmaschine eine Minute hindurch in Thätigkeit gesetzt, sodass zwischen den beiden Kugeln des Funkenmikrometers ein continuirlicher Funkenstrom überging. Der Platindraht mit der Röhre *m* (Fig. 1) war für die beiden Versuchsreihen auf p. 472 natürlich entfernt, und die Oeffnung in der Glasscheibe durch einen Kork verschlossen.

Es schien, als ob das Ausströmen von Electricität leichter stattfand, wenn im Ballon eine starke Ladung von entgegen-

gesetztem Vorzeichen vorhanden war, als wenn eine gleichnamige angezeigt wurde. Da sich nun zeigte, dass negative Electricität leichter ausströmte als positive, so wurde Sorge getragen, dass in den entscheidenden Versuchen das Ausströmen negativer Electricität jedenfalls nicht durch das Vorhandensein einer selbst schwachen positiven Ladung erleichtert wurde, aber andererseits für das Ausströmen positiver Electricität unter Berücksichtigung jener „ursprünglichen“ positiven, noch eine schwache negative Ladung im Ballon angenommen werden musste. Hierbei ist zu beachten, dass eine negative oder schwache positive Ablenkung sich allmählich jener „ursprünglichen“ Ladung näherte.

In den beiden folgenden Versuchsreihen ist staubfreie Luft benutzt, die durch das Glühen des Platindrahtes wieder ladungsfähig gemacht war. In der ersten Verticalreihe ist die Zeit der Beobachtung angegeben; in der zweiten der Abstand der Kugeln und in der dritten die beobachtete Ablenkung. Die erste Horizontalreihe enthält jedesmal die vor dem Versuche angezeigte Ladung.

Ladung des Electrometers: 34,5.

Negative Electricität.			Positive Electricität.		
Zeit der Beobacht.	Abstand d. Kugeln	Ablenkung	Zeit der Beobacht.	Abstand d. Kugeln	Ablenkung
12 Uhr 18 M.	—	— 12,0	2 Uhr 29 M.	—	+ 4,5
" " 21 "	0,1 mm	— 10,0	" " 34 "	0,1 mm	+ 5,0
" " 26 "	0,2 "	— 10,0	" " 38 "	0,2 "	+ 5,0
" " 31 "	0,3 "	— 16,0	" " 42 "	0,3 "	+ 5,5
" " 35 "	0,4 "	— ∞ (25 Sec.)	" " 46 "	0,4 "	+ 6,0
			" " 50 "	0,5 "	+ 282,0
			" " 51 "	0,6 "	+ ∞ (20 Sec.)

Die in der Versuchsreihe für negative Electricität zuerst angegebene Ablenkung — 12,0 entspricht einer Ladung im Ballon, welche durch das Glühen des Platindrahtes hervorgebracht war, die Ablenkung + 4,5 in der anderen Versuchsreihe zeigt den Rest einer negativen Ladung im Ballon an, welche durch $\frac{1}{4}$ -ständiges Glühen des Platindrahtes etwa $\frac{5}{4}$ Stunden früher entstanden war.

Die beiden folgenden Beobachtungsreihen sind in der-

selben Weise für frische Luft angestellt, die durch den Blasebalg in den Behälter gebracht war. Die zuerst angeführten Ablenkungen 0,0, resp. +1,0 entsprechen Ladungen, die dadurch erzeugt sind, dass vor den angegebenen Versuchen negativ durch die Spitze geladen, und diese negative Ladung durch das Hinzufügen frischer Luft wieder vertrieben worden ist. Mit Berücksichtigung jener „ursprünglichen“ positiven Ladung ist also in beiden Fällen negative Electricität im Ballon anzunehmen.

Ladung des Electrometers: 34,5.

Negative Electricität.			Positive Electricität.		
Zeit der Beobacht.	Abstand d. Kugeln	Ablenkung	Zeit der Beobacht.	Abstand d. Kugeln	Ablenkung
7 Uhr 45 M.	—	0,0	8 Uhr 28 M.	—	+1,0
" " 50 "	0,1 mm	+ 1,0	" " 31 "	0,1 mm	+1,0
" " 55 "	0,2 "	+ 2,0	" " 35 "	0,2 "	+2,0
8 " 2 "	0,3 "	-124,0	" " 39 "	0,3 "	+7,0
" " 7 "	0,4 "	-∞ (15 Sec.)	" " 44 "	0,4 "	+∞ (45 Sec.)
			" " 48 "	0,5 "	+∞ (10 Sec.)

Versuche, durch welche die kleinste Entfernung der Kugeln festgestellt werden sollte, bei denen ein energisches Ausströmen stattfand, misslangen: einer allmählichen Vergrößerung des Abstandes zwischen den beiden Grenzen, wo einerseits noch keine, andererseits aber bereits eine grosse Ladung eintrat — in der ersten Tabelle also zwischen 0,3 und 0,4 mm —, entsprach auch eine allmähliche Steigerung der Ladung. Aus den angegebenen Beobachtungen aber ergibt sich, dass die negative Electricität leichter, d. h. bei einem geringeren Potentiale aus einer Spitze ausströmt als positive, und zwar sowohl in staubhaltiger, als auch in staubfreier Luft, die durch den glühenden Platindraht wieder ladungsfähig gemacht ist; hierbei scheint es ferner, dass das Ausströmen beider Electricitäten in ersterer leichter stattfindet, als in letzterer. Das gewonnene Resultat entspricht der — freilich auch angezweifelte — Erscheinung, dass ein Conductor eine starke negative Ladung durch Spitzen leichter verliert, als eine positive, und durch die hier an-

gewendete Beobachtungsweise, in welcher die ausgeströmte Electricität nachgewiesen ist, wird eine Ergänzung zu den Beobachtungen geliefert, in denen die auf dem festen Leiter zurückbleibende Electricität untersucht worden ist.

Zum Schlusse mögen die Resultate der vorliegenden Arbeit, welche manche Beobachtungen über das Verhalten der Electricität in Gasen und die electricische Leitung der letzteren verständlich machen, zusammengestellt werden.

1. Es ist ein zur Demonstration vor einem grösseren Auditorium geeignetes Experiment angegeben, durch welches die Wirkung der aus Spitzen ausströmenden Electricität auf fein in der Luft vertheilte Materie gezeigt wird.

2. Es ist ausführlicher als früher dargethan, dass die aus Spitzen ausströmende Electricität nicht die Luft selbst statisch electricisirt, sondern den in ihr suspendirten, aus festen oder flüssigen Körpern bestehenden Staub.

3. Es ist nachgewiesen worden, dass von einem glühenden Platindrahte feine Theilchen fortgeschleudert werden, welche sich in der umgebenden Luft zerstreuen und auf diese Weise staubfreie, für die Aufnahme von Electricität aus Spitzen nicht geeignete Luft wieder ladungsfähig machen.

4. Es ist weiter der Schluss gezogen, dass auch die aus einem glühenden Platindrahte ausströmende Electricität nicht die Luft selbst statisch electricisirt, sondern die als Luftelectricität beobachteten Ladungen ihren Sitz auf den von dem glühenden Drahte fortgeschleuderten oder bereits in der Luft befindlichen, nicht gasförmigen Theilchen haben.

5. Es wird hiernach sehr wahrscheinlich, dass atmosphärische Luft — und ebenso werden sich andere Gase verhalten — nicht statisch electricisirt werden kann.

6. Es ist endlich ein neuer Versuch angegeben, nach welchem bei gewöhnlicher Temperatur negative Electricität von hohem Potentiale leichter aus festen Leitern in atmosphärische Luft ausströmt, als positive.

Phys. Inst. der Univ. Berlin, im März 1887.

**VIII. Bestimmung der Elasticitätsconstanten
von Beryll und Bergkrystall;
von W. Voigt.**

(Aus Nr. 3 des Jahrgangs 1886 der Gött. Nachr. auszugsweise mitgetheilt
vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. IV Fig. 14–15.)

Einleitung.

Die Beobachtungen, welche ich im Folgenden mittheile, zerfallen in drei Theile: die Bestimmung der Dimensionen der benutzten Krystallstäbchen, die Messung ihrer Biegungen und die ihrer Drillungen bei bekannter mechanischer Einwirkung.

Die Dicken und Breiten wurden mittelst eines Sphärometers beobachtet, welches analog den gewöhnlichen von Hermann und Pfister in Bern gefertigten construiert war, mit dem einzigen Unterschied, dass an Stelle der Wasserwage, deren Ausschlag die erfolgte Berührung des Messungsobjectes anzeigt, ein Hebel angebracht war, der in einem bestimmten Augenblicke die Schliessung eines Telephons unterbrach. So war es möglich, ohne eine feste Aufstellung zu arbeiten und die Beobachtung sehr wenig anstrengend zu machen.

Theoretisch wird die Messung mit dem Sphärometer von dem Drucke abhängig, mit welchem der obere bewegliche Theil des Sphärometers auf dem Messungsobject in dem Augenblicke lastet, wo die Wasserwage oder das Telephon das Signal gibt; denn jener auf die äusserst kleine Berührungsstelle concentrirte Druck erzeugt daselbst eine Vertiefung, welche je nach der Elasticität der gedrückten Substanz eine verschiedene Grösse besitzt und einen Fehler der Messung verursacht, wenn die Elasticität der Substanz sich von derjenigen des stählernen Tellers des Sphärometers unterscheidet.

Es wurde durch besondere Beobachtungen constatirt, dass der hierdurch entstehende Fehler innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler blieb.

Bei den Messungen der Dimensionen wurden die Krystallstäbchen längs eines auf dem Tischchen des Sphärometers

befestigten, in Millimeter getheilten Lineals hingeschoben, um die Messungen in constanten Entfernungen von den Kanten und in gleich weit voneinander abstehenden $(n + 1)$ -Punkten vorzunehmen. Bei den Dickemessungen wurden zwei Beobachtungsreihen bei feststehendem Lineal nächst der Mittellinie des Stäbchens angestellt und zwischen ihnen das Stäbchen um die Längsrichtung gedreht. Das Mittel aus beiden gibt dann sehr nahe die Dicken in der Mittellinie selbst; zwei andere Reihen von Messungen wurden in $\frac{1}{6}$ der Breite Abstand von den Seitenkanten gemacht.

Das Mittel der vier auf einen Querschnitt bezüglichen Messungen ist als mittlere Dicke des Querschnittes selbst betrachtet. Diese Zahlen stellen sich sehr genau durch die Formel dar:

$$(1) \quad D = D_0 + D_1 x + D_2 x^2;$$

es ist daher angenommen, dass dies das wahre Gesetz der Dicke ist, und die Berechnung demgemäss angestellt.

Die Theorie ergibt, dass dann bei den Biegungsbeobachtungen eine mittlere Dicke (D) in Rechnung zu ziehen ist, gegeben durch:

$$(2) \quad (D) = D_0 + \frac{L^2}{40} \left(D_2 - \frac{2D_1^2}{D_0} \right),$$

hingegen bei der Drillung der arithmetische Mittelwerth aller Messungen.

Die Beobachtungen der Breiten sind auf den Mitten der Schmalseiten angestellt in zwei entgegengesetzten Lagen der Stäbchen. Bei den Bergkrystallstäbchen variirten die Breiten theilweise erheblich; sie sind daher für diese ebenfalls nach der Formel:

$$(3) \quad B = B_0 + B_1 x + B_2 x^2$$

berechnet wie die Dicken. Bei den Biegungen ist dann die in Rechnung zu ziehende Breite (B) gegeben durch:

$$(4) \quad (B) = B_0 + \frac{L^2}{40} \left(B_2 - \frac{B_1^2}{B_0} \right),$$

bei der Drillung wiederum durch den Mittelwerth.

Die Biegungen der Stäbchen habe ich mittelst eines neuen Apparates beobachtet, der hauptsächlich construirt

wurde, um das sehr anstrengende Messen von Grössen, die nur wenige Hundertmillimeter betragen, mit dem Mikrometermikroskop zu umgehen, und um Beobachtungen bei wechselnder Temperatur anstellen zu können.¹⁾

Das Stäbchen liegt, wie gewöhnlich, auf zwei Schneiden; die Belastung greift auf einem kleinen Stahlcylinder an, der quer über die Mitte des Stäbchens hinweggelegt wird; durch ein doppeltes Gelenk wird vermieden, dass die Belastung ein Drehungsmoment um die Längsaxe des Stäbchens ausübt.

Etwa 10 cm über dem Stäbchen befinden sich zwei sehr leicht gearbeitete, parallele, horizontale Stahllaxen, die sich zwischen Spitzen drehen und je eine kleine Rolle und einen Planspiegel tragen. Ein ganz feiner Platindraht ist mit seiner Mitte in eine flache Rinne des eben erwähnten Stahlcylinders gelegt, sodass er fast genau auf dem Stäbchen aufliegt, und schlingt sich mit seinen beiden Enden um jene Röllchen; kleine Gewichte von circa 8 g an beiden Enden spannen ihn straff. Bei einer Biegung des Stäbchens senkt sich also der kleine Stahlcylinder, der Platindraht wird herabgezogen, die Röllchen drehen sich ein wenig; diese Drehung wird an den Spiegeln mit Fernrohr und Scala abgelesen und gibt das Maass der erfolgten Biegung.

Beide Spiegel drehen sich in entgegengesetzter Richtung; dadurch wird jede Verschiebung oder Erschütterung des ganzen Apparates oder des Fernrohres mit Scala unschädlich, wenn man die Summe der an beiden Spiegeln beobachteten Drehungen der Rechnung zu Grunde legt.

Die Reibung der Spiegelaxen in den Spitzen ist sehr gering und constant, da stets derselbe Druck auf sie ausgeübt wird. Man kann sie fast vollständig zum Verschwinden bringen, wenn man bei jeder Ablesung den ganzen Apparat durch leise Schläge an den ihn tragenden Wandtisch er-

1) Den sinnreichen Apparat von Koch (Wied. Ann. 5. p. 251. 1878) habe ich deshalb nicht benutzt, weil ich es zum Theil mit so grossen Biegungen zu thun hatte, dass die Beobachtung auf bequemere Weise möglich war, und weil für die Messung der Drillungen die Einrichtung zur Ablesung mit Fernrohr und Scala einmal getroffen und sogleich zu benutzen war.

schüttert; indess habe ich es praktischer gefunden, die Reibung dadurch zu eliminiren, dass ich, unter möglichster Vermeidung von Erschütterungen, bei der Belastung zunächst den gewünschten Werth etwas überschritt und die definitive Stellung durch Entlastung erreichte, also die Einstellung bei Belastung und Entlastung von höheren Zahlen her vornahm. Die Differenz beider Ablesungen ist von der Reibung frei, wenn diese als constant an beiden Stellen angesehen werden kann. Hierfür ergab sich die Prüfung dadurch, dass man eine beliebige Einstellung erst von grösseren, dann von kleineren Zahlen aus vornahm; die dann stattfindende Differenz ist direct die Wirkung der Reibung. Sie wechselte von Tag zu Tag etwas an Grösse, vielleicht infolge der Schwankungen der Temperatur, hielt sich aber während einer Beobachtungsreihe merklich constant.

Die Temperatur wirkt auf die Ablesung an dem Apparate nicht, wenn sie nur in der Zeit von Belastung bis Entlastung constant bleibt.

Die Auswerthung seiner Angaben geschah direct dadurch, dass zwei recht grosse Biegungen bei möglichst gleichen Umständen an demselben Apparate erst mit dem Mikrometermikroskop, dann mit Fernrohr und Scala bestimmt wurden.

Die Biegungen η sind im Folgenden in Millimetern (μ) der Beobachtungsscala angegeben und bei jeder Reihe bemerkt (da dieselben unter verschiedenen Umständen beobachtet sind), welcher Bruchtheil eines Millimeters dieser Grösse entspricht.

Die direct beobachteten Biegungen sind noch mit einem Fehler behaftet, der von der Eindrückung der messingenen Lagerschneiden durch die Belastung herrührt. Da die Einrichtung des Apparates sehr dicke Stäbe aufzulegen nicht gestattete, bei welchen die Biegung unmerklich gewesen wäre, und die Beobachtung jenen Fehler fast rein ergeben hätte, so habe ich einmal dasselbe Stäbchen in sehr verschiedenen Längen beobachtet und durch die Combination den Fehler bestimmt, ferner aber auch durch einen kleinen Hilfsapparat die Belastung nicht auf die Mitte des Stäbchens, sondern

direct auf seine unterstützten Enden wirken lassen und dadurch die Eindrückung der Lager rein erhalten. Hierbei ergab sich, dass keine merkliche Zusammendrückung der ganzen Unterlage, sondern nur eine Eindrückung des direct unter den Stäbchen liegenden Theiles der Schneide stattfand. Diese oft wiederholten Beobachtungen ergaben keine sehr gute Uebereinstimmung, sondern wichen bis zu 1^μ der Scala voneinander ab, was wahrscheinlich in der Unregelmässigkeit der Lagerschneiden, sowie der Oberfläche der Stäbchen seinen Grund hat.

Der jeder Beobachtung entsprechende Werth der Eindrückung, der mit der Substanz der Stäbchen und Lagerschneiden, mit der Breite der Stäbchen und der Grösse der Belastung variirte, ist in den folgenden Tafeln unter η' angegeben und von der direct beobachteten Biegung η in Abzug zu bringen.

Die Durchdrückung der Lagerschneiden halte ich für eine der unangenehmsten Fehlerquellen bei den Biegungsbeobachtungen an sehr kurzen Stäbchen und kenne kein Mittel, sie mit voller Zuverlässigkeit zu eliminiren, da man nicht sicher sein kann, ob sie auf dasselbe Stäbchen nicht je nach dem verschiedenen Auflegen verschieden wirken kann.

Die Drillungen wurden mittelst des an anderer Stelle beschriebenen¹⁾ Torsionsapparates beobachtet. Hier war die Reibung in den Axen grösser, mit der Belastung und auch mit der Stellung der Rollen variabel; es war also nicht angängig, in derselben einfachen Weise, wie bei den Biegungen zu verfahren, sondern es musste das complicirtere, früher²⁾ beschriebene Verfahren zur Elimination angewandt werden, darin bestehend, dass die Stellung während der Belastung durch das Mittel aus zwei Einstellungen bestimmt wurde, die ein Mal von grösseren, das andere Mal um ebenso viel von kleineren Belastungen her erreicht wurden. Die Stellung im entlasteten Zustande wurde durch die Ablesung nur bis auf einen constanten Fehler, die hier, als am selben Ort und bei derselben Belastung, constante Reibung, bestimmt und dieser

1) W. Voigt, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 185. 1875.

2) W. Voigt, l. c. p. 189.

unbekannte Fehler durch die Combination mehrerer Beobachtungen mit verschiedenen Belastungen eliminiert. Als kleinste Belastung wurde die je nach Umständen passend beschwerte Wagschale benutzt; ihr Gewicht G ist gleichfalls als unbekannt beibehalten, da es bei der Elimination des genannten Fehlers von selbst herausfällt. Die einer Belastung P entsprechende Drehung, gemessen durch die Differenz der Bewegungen der um L voneinander entfernt auf dem Stäbchen befestigten Spiegel ist nach angebrachter Reduction von der Tangente auf den Bogen unter σ_P angegeben; ρ ist die an dem beweglichen Spiegel beobachtete Grösse der Reibung, d. h. die Differenz der von oben und von unten erhaltenen Einstellung. Die Scala befand sich in zwei Perioden um $A=5163$, resp. 5176 mm von den Spiegeln entfernt; ihre Angaben mussten corrigirt werden, da die Vergleichung mit dem Normalmeter die Scala als beim Aufkleben zwar gleichmässig, aber bedeutend gedehnt erwies. 1^μ der Scala fand sich um: 0,00374 mm zu lang.

Die mittlere Länge des Hebelarmes, an welchem die drillende Kraft wirkte, betrug:

36,79 mm.

Bei allen Beobachtungen hat mir Hr. Dr. Hennig vielfache Hülfe geleistet.

I. Beryll.

1. Formeln für das hexagonale System.

Was die Berechnung der Elasticitätsconstanten aus den Beobachtungen betrifft, so definiren wir dieselben für das hexagonale System unter der Voraussetzung, dass die Z -Coordinatenaxe in die krystallographische Hauptaxe, die X -in eine Nebenaxe fällt, durch die Formeln:

$$(5) \quad \begin{cases} -X_x = c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{13}z_z, & -Y_z = c_{44}y_z, \\ -Y_y = c_{12}x_x + c_{11}y_y + c_{13}z_z, & -Z_x = c_{44}z_x, \\ -Z_z = c_{13}x_x + c_{13}y_y + c_{33}z_z, & -X_y = \frac{c_{11}-c_{12}}{2}x_y. \end{cases}$$

Bezeichnet man mit:

$$(6) \quad S = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \end{vmatrix}$$

die Determinante des Systems Coëfficienten c_{hk} und mit S_{hk} den Coëfficienten des h . Elementes der k . Reihe dieser Determinante (oder umgekehrt), so gelten die Relationen:

$S_{11} = S_{22}$, $S_{13} = S_{23}$, $S_{44} = S_{55}$, $S_{66} = 2(S_{11} - S_{12})$; sämtliche S_{hk} für die $h \leq k$ und $h + k \geq 5$ verschwinden mit Ausnahme von S_{23} .

In diesen Grössen gibt sich der Coëfficient der linearen Dilatation E in einer durch die Richtungscosinus α , β , γ gegen dies Coordinatensystem gegebenen Richtung durch die Formel:

$$(7) \quad SE = S_{11}(1 - \gamma^2)^2 + S_{33}\gamma^4 + (S_{44} + 2S_{13})\gamma^2(1 - \gamma^2);$$

derselbe ist also rings um die krystallographische Hauptaxe constant.

Von dem reciproken Werthe $1/E = E$, den man gewöhnlich den Elasticitätscoëfficienten nennt, hängt dann die Biegung eines rechtwinkligen Prismas von der Länge L , Breite B , Dicke D nach der Formel ab:

$$(8) \quad \eta_i = \frac{PL^3}{4ED^3B} = E \frac{PL^3}{4D^3B}.$$

Ist das Stäbchen nach den Gesetzen (1) und (3) von der prismatischen Form abweichend, so sind hier die Werthe (D) und (B) nach (2) und (4) einzusetzen.

Die Drillung eines rechteckigen Prismas hängt nicht durch einen einzigen Coëfficienten mit den Elasticitätsconstanten zusammen. Dieselben üben ihren grössten Einfluss auf jene indessen durch einen constanten Factor, den man als Coëfficienten der Drillung T bezeichnen kann, welcher wieder durch die Relation $1/T = T$ mit dem gewöhnlichen Torsionscoëfficienten zusammenhängt.

Dieser Coëfficient der Drillung ist in den obigen Grössen bestimmt durch die Relation:

(9) $ST = S_{44} + (2(S_{11} - S_{12}) - S_{44})\gamma_1^2 + 4(S_{11} + S_{33} - S_{44} - 2S_{13})\gamma_1^2\gamma_2^2$,
 worin γ , γ_1 , γ_2 , resp. die Cosinus der Winkel bezeichnen,
 welche die Drillungsaxe, die grössere und die kleinere Quer-
 dimension mit der krystallographischen Hauptaxe bilden; T
 ist also wie E rings um die Hauptaxe constant.

Sind diese sämmtlichen drei Richtungen krystallogra-
 phische Symmetrieaxen, d. h. Normale zu Symmetrieebenen,
 so bestimmt sich der Drillungswinkel τ , der bei der Wirkung
 eines Drehungsmomentes N auftritt, aus der Formel:

$$(10) \quad \tau = \frac{3LN}{TD^3B \left(1 - \frac{3}{16}\lambda \frac{D}{B} \sqrt{\frac{T}{T'}}\right)}.$$

Hierin ist T' der Werth, welcher aus T wird durch
 Vertauschung von γ_1 und γ_2 , λ eine complicirte Function
 des Argumentes $D/B \cdot \sqrt{T/T'}$, welche indess für Werthe
 desselben, die $1/3$ nicht übersteigen, merklich constant gleich
 3,361 ist.

Ist der gedrillte Körper nicht streng prismatisch, so hat
 man an Stelle von D und B in der vorstehenden Formel (10)
 einfach das arithmetische Mittel der Dicken und Breiten auf
 dem beobachteten Längenstück einzuführen.

Die im Folgenden beobachteten Stäbchen sind folgender-
 massen gegen die Krystallaxen orientirt.

Die mit (0°) bezeichnete Gattung fällt mit der Längs-
 richtung in die krystallographische Hauptaxe. Die Lage der
 Querrichtungen ist hier ohne Einfluss. Es entspricht dieser
 Gattung der Werth:

$$(11) \quad SE_0 = S_{33}, \quad ST_0 = S_{44}.$$

Die mit (45°) bezeichnete Gattung liegt mit der Längs-
 richtung um 45° gegen die Hauptaxe geneigt, die kleinere
 Querdimension fällt in den Hauptschnitt. Demgemäss ist:

$$(12) \quad SE_{45} = \frac{1}{4}(S_{11} + S_{33} + S_{44} + 2S_{13}).$$

Die mit (90°) bezeichneten Stäbchen liegen mit der
 Längsrichtung normal zur Hauptaxe; je nachdem die Be-
 zeichnung A oder B zugefügt ist, liegt die kleinere oder die
 grössere Querdimension parallel der Hauptaxe. Es gilt dann
 für A und B :

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{für } A: & SE_{90} = S_{11}, \\ & ST_{90} = 2(S_{11} - S_{12}), \\ \text{für } B: & ST'_{90} = S_{44}. \end{array} \right.$$

Die Beobachtung der Drillung an der Gattung (90°) *B* gibt also keinen anderen Coëfficienten, als die der Gattung (0°), indessen genügen auch die anderen fünf Bestimmungen zur Berechnung aller Constanten c_{hk} , deren Anzahl ja höchstens fünf ist und sich, wenn die Voraussetzung zutrifft, dass die Molecüle nach allen Richtungen hin in gleicher Weise aufeinander einwirken, gar auf drei reducirt.

In dem letzteren Falle gelten nämlich nach Poisson's Rechnung¹⁾ die Relationen:

$$(14) \quad c_{13} = c_{44}, \quad c_{12} = \frac{c_{11} - c_{13}}{2} \text{ d. h. } c_{11} = 3c_{12}.$$

Zur Berechnung der allgemeinsten fünf Elasticitätsconstanten c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} , c_{44} aus den fünf Determinantenverhältnissen:

$$\frac{S_{11}}{S} = s_{11}, \quad \frac{S_{12}}{S} = s_{12}, \quad \frac{S_{13}}{S} = s_{13}, \quad \frac{S_{33}}{S} = s_{33}, \quad \frac{S_{44}}{S} = s_{44}$$

hat man die folgenden fünf Gleichungen:

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } c_{11}s_{11} + c_{12}s_{12} + c_{13}s_{13} = 1, \\ \text{b) } c_{12}s_{11} + c_{11}s_{12} + c_{13}s_{13} = 0, \\ \text{c) } 2c_{13}s_{13} + c_{33}s_{33} = 1, \\ \text{d) } c_{12}(s_{11} + s_{12}) + c_{33}s_{13} = 0, \\ \text{e) } c_{44}s_{44} = 1. \end{array} \right.$$

Aus Gleichung c) und d) folgt:

1) Ich bin früher der Meinung gewesen und habe mich in meiner ersten Arbeit über Krystallelasticität demgemäss ausgesprochen (Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 3. 1875), dass diese und ähnliche Relationen Folgen der allgemeinsten Theorie seien, welche Poisson für die Elasticität von Krystallen gegeben hat. Auch die von Hrn. O. E. Meyer besorgte Ausgabe der Vorlesungen des Hrn. Geh. Rath F. E. Neumann über Elasticität begünstigt diese Auffassung — wie ich erfahren habe, gegen die Absicht des Herausgebers. Indessen hat Poisson in seiner letzten, unvollendeten Arbeit (Mém. de l'Ac. 18. p. 3. 1842) von der Hypothese ausgehend, dass die Molecüle nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Stärke wirken, allgemeinere Formeln, wenschon nicht für alle Krystallsysteme, entwickelt, welche jene Relationen zwischen den Elasticitätsconstanten nicht ergeben.

$$\begin{aligned}
 c_{13} &= \frac{-s_{13}}{s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2}, & c_{33} &= \frac{s_{11} + s_{12}}{s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2}, \\
 \text{das erstere in a) und b) gesetzt, gestattet zu be-} \\
 \text{stimmen:} \\
 (16) \quad \left\{ \begin{aligned} c_{11} &= \frac{s_{11}s_{33} - s_{13}^2}{(s_{11} - s_{12})(s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2)}, \\ c_{12} &= \frac{s_{13}^2 - s_{12}s_{33}}{(s_{11} - s_{12})(s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2)}, \end{aligned} \right. \\
 \text{endlich gibt c) direct:} \\
 c_{44} &= \frac{1}{s_{44}}.
 \end{aligned}$$

Dabei ist nach Obigem:

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} s_{11} &= E_{90}, & s_{12} &= E_{90} - \frac{1}{2}T_{90}, & s_{13} &= 2E_{45} - \frac{1}{2}(E_{90} + E_0 + T_0), \\ & & s_{33} &= E_0, & s_{44} &= T_0. \end{aligned} \right.$$

Diese Determinantenverhältnisse s_{hk} bestimmen nicht nur Dehnung und Drillung, sondern auch andere elastische Deformation in viel einfacherer Weise als die eigentlichen Elasticitätsconstanten.

Setzt man ein beliebiges Stück eines hexagonalen Krystalles einem allseitig gleichen Drucke p aus, so nehmen die Dilatationen parallel den Hauptaxen x_x, y_y, z_z und die Aenderungen der Winkel zwischen den Axen y_z, z_x, x_y die folgenden Werthe an:

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} x_x &= -p(s_{11} + s_{12} + s_{13}) = y_y, \\ z_z &= -p(2s_{13} + s_{33}), \\ y_z &= z_x = x_y = 0. \end{aligned} \right.$$

Die Coëfficienten von p in den Formeln für x_x, y_y und z_z wird man als Compressionscoëfficienten bei allseitigem Druck normal und parallel zur Hauptaxe besonders bezeichnen können; wir setzen:

$$(19) \quad A_{90} = s_{11} + s_{12} + s_{13}, \quad A_0 = 2s_{13} + s_{33}.$$

Der Coëfficient der cubischen Compression ist dann:

$$(20) \quad M = A_0 + 2A_{90} = s_{33} + 2(s_{11} + s_{12}) + 4s_{13}.$$

Zwei Ebenen, deren Normalen die Richtungscosinus $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ und $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ gegen die Hauptaxen haben und miteinander den Winkel χ einschliessen, erleiden bei allseitig

gleichem Drucke p eine Aenderung dieses Winkels $\delta\chi$, die gegeben ist durch:

$$(21) \quad \delta\chi \cdot \sin\chi = -p(s_{13} + s_{33} - s_{11} - s_{12})(2\gamma_1\gamma_2 - (\gamma_1^2 + \gamma_2^2)\cos\chi).$$

Sie hängt also nur von dem einen Coëfficienten:

$$B = s_{13} + s_{33} - s_{11} - s_{12} \quad \text{ab.}$$

War der Winkel χ ein rechter, so folgt einfacher:

$$(22) \quad \delta\chi = -p2B\gamma_1\gamma_2.$$

$\delta\chi$ ist dann also = 0, wenn eine der beiden Normalen senkrecht zur Hauptaxe liegt, ein Maximum findet statt, wenn beide 45° mit der Hauptaxe einschliessen; dies Maximum ist = $-pB$.

Lässt man auf einen mit seiner Axe der Hauptaxe des Krystalls parallel gelegten Cylinder von beliebigem Querschnitt auf die Grundflächen den normalen Druck p_0 , auf die Mantelfläche den normalen (constanten) Druck p_1 wirken, so erhält man:

$$(23) \quad \begin{cases} x_x = -(p_1(s_{11} + s_{12}) + p_0 s_{13}) = y_y, \\ z_z = -(p_1 2s_{13} + p_0 s_{33}), \\ y_y = z_z = x_y = 0. \end{cases}$$

Erwärmt man einen hexagonalen Krystall gleichförmig um ϑ Grade, so gilt:

$$(24) \quad \begin{cases} x_x = +\vartheta(q_1(s_{11} + s_{12}) + q_0 s_{13}) = y_y, \\ z_z = +\vartheta(q_1 2s_{13} + q_0 s_{33}), \\ y_y = z_z = x_y = 0. \end{cases}$$

Hierin geben die q_0 und q_1 das Maass der Wärmeabstossung parallel und senkrecht der Hauptaxe. Kennt man die Grösse der thermischen lineären Dilatation parallel und senkrecht zur Hauptaxe α_0 und α_1 , und sind die s_{hk} durch Elasticitätsbeobachtungen bestimmt, so folgen aus:

$$(25) \quad \alpha_0 = q_1 2s_{13} + q_0 s_{33}, \quad \alpha_1 = q_1(s_{11} + s_{12}) + q_0 s_{13}$$

die Werthe q_0 und q_1 für die betreffende Substanz. Fänden sich dieselben einander gleich, so würde die Wärmeabstossung nach allen Richtungen die gleiche und die durch eine gleichförmige Abkühlung hervorgebrachte Deformation der durch einen allseitig gleichen Druck erzeugten vollständig gleich sein.

2. Beobachtungen am Beryll.

Das Beobachtungsmaterial lieferte ein prachtvolles säulenförmiges Fragment eines grossen Krystalles aus dem Ural, welches parallel der Hauptaxe circa 50 mm, parallel den Nebenaxen circa 20 mm mass. Ich verdanke dasselbe meinem verehrten Collegen Prof. C. Klein und benutze die Gelegenheit, um ihm für die grossartige Liberalität, mit welcher er dies dem Mineralogen höchst werthvolle Stück der physikalischen Untersuchung geopfert hat, den allerwärmsten Dank auszusprechen.

Der Beryll ist ein so besonders günstiges, ja unvergleichliches Object für Elasticitätsbeobachtungen, weil er nur in holoëdrischen Formen und nie verzwillingt beobachtet ist, also mit Sicherheit als Repräsentant des einfachen hexagonalen Systems hingestellt werden kann.

Das schöne Krystallfragment, welches ich benutzen durfte, war von fast regelmässig sechseitigem Querschnitt, auf den Flächen wie gewöhnlich parallel der Hauptaxe gestreift. Dieser Streifung entsprachen im Innern zahlreiche röhrenartige mehr oder weniger feine Längsspalten, welche bei der Zerlegung des Krystalles in Stäbchen sorgfältig vermieden werden mussten. Um dies leichter zu können, wurden soviel als möglich die Breitseiten der Stäbchen parallel der Hauptaxe gelegt; offenbar war dadurch die Möglichkeit vergrössert, störungsfreie Präparate zu erzielen. Wie aus dem Vorstehenden sich ergibt, war indessen zur Bestimmung aller Constanten die Beobachtung der Drillung von Stäben, deren Längs- und Breitenrichtungen senkrecht zur Hauptaxe lagen (Gattung $90^\circ A$), nicht zu umgehen; diese Gattung zeigte demgemäss die zahlreichsten kleinen, die Stäbchen ganz durchsetzenden Sprünge, und eine ziemliche Anzahl ist bei der Herstellung, bei der Einspannung und schliesslich noch bei der Drillung bei mässigen Belastungen zerbrochen. Die erst bei den Beobachtungen gesprungenen ergaben unverhältnissmässig kleine Werthe der Torsionsconstanten T (d. h. geringen Widerstand gegen die Torsion) und durften, da offenbar eben jene Sprünge die Ursache der Abweichung waren, von der Schlussberech-

nung ausgeschlossen werden. Bei dieser unangenehmen Eigenschaft jener Gattung Stäbchen mussten schliesslich alle sprungfreien kurzen Stückchen ausgenutzt werden, und durch einige Vorsicht sind noch bei Längen von nur etwa 10 mm gute und sichere Resultate erreicht worden, wenn gleich natürlich den ungünstigeren Umständen entsprechend der wahrscheinliche Fehler der Endresultate hier grösser ist, als bei den übrigen Gattungen.

Da die klar ausgeprägte Krystallform des Berylls die Bestimmung der Orientirung der Stäbchen noch weiter durchzuführen gestattete, als nach ihrem optischen Verhalten allein möglich gewesen wäre, so habe ich die günstige Gelegenheit benutzt, um ausser der Bestimmung der Constanten auch noch eine andere Aufgabe zu lösen.

Die Theorie ergibt, wie ich schon früher gezeigt habe¹⁾, das Resultat, dass bei holoëdrischen hexagonalen Krystallen Richtungen, die durch Drehung um die Hauptaxe zur Deckung gebracht werden können, elastisch gleichwerthig sind. Dieses mit dem mineralogischen Verhalten des Systems in so eigenthümlichem Widerspruch stehende Resultat konnte am Beryll geprüft werden. Die zunächst für die Biegungsbeobachtungen bestimmten Stäbchen normal zur Hauptaxe, welche, wie oben ausgeführt, ihre Breitenseiten parallel der Hauptaxe hatten, sind zum Theil so geschnitten, dass die Längsrichtung in eine krystallographische Nebenaxe (Gattung 90° B I) fällt, zum Theil so, dass sie den Winkel zwischen zweien halbirt (Gattung 90° B II). Die hiermit angestellten Beobachtungen sind unten mitgetheilt.

Ferner ergibt die Theorie das Resultat, dass die Torsionscoëfficienten der beiden Gattungen 90° B I und II nicht nur untereinander, sondern auch mit dem an der Gattung 0° erhaltenen übereinstimmen sollen; auch dieser Punkt liess sich durch die Beobachtung prüfen.

Im Folgenden sind nur die letzten Beobachtungsergebnisse mitgetheilt; hinsichtlich des Details der Messungen muss auf die Originalbeobachtungstabellen verwiesen werden. Die Be-

1) W. Voigt, Wied. Ann. 16. p. 408, 421 u. 427. 1882.

zeichnung ist im wesentlichen in der Einleitung erklärt; hier sei nur wiederholt, dass L , B , D die in Formel (8) und (10) einzusetzende Länge, Breite und Dicke des Stäbchens bezeichnen. Die Einheiten von L sind Millimeter, die von B und D 1/992,7 mm, von η 0,000 249 mm. P ist die Belastung in Grammen, ϑ die Beobachtungstemperatur in Celsius-Graden; A bezeichnet bei den Drillungsbeobachtungen den Abstand zwischen Spiegeln und Beobachtungsscala; E ist der Dehnungscoefficient nach Formel (7). T der Drillungscoefficient nach (9); $E = 1/E$ und $T = 1/T$; die Einheiten sind Gramm und Millimeter.

Biegungen.

0° Nr. 1.	$L = 34,4$, $B = 4036$, $D = 516,0$, $P = 60$, $\vartheta = 16,5$, $\eta' = 3,0$, $\eta = 201,2$	$E = 21\ 670\ 000$.
Nr. 2.	$L = 34,4$, $B = 4026,5$, $D = 516,8$, $P = 60$, $\vartheta = 17$, $\eta' = 3,0$, $\eta = 200,4$	$E = 21\ 710\ 000$.
Nr. 3.	$L = 34,4$, $B = 4033$, $D = 511,6$, $P = 60$, $\vartheta = 16,1$, $\eta' = 3,0$, $\eta = 205,1$	$E = 21\ 820\ 000$.
Nr. 4.	$L = 34,03$, $B = 3910$, $D = 526,3$, $P = 60$, $\vartheta = 18$, $\eta' = 2,4$, $\eta = 189,4$	$E = 21\ 580\ 000$.
Nr. 5.	$L = 34,03$, $B = 3960$, $D = 513,4$, $P = 60$, $\vartheta = 19$, $\eta' = 2,4$, $\eta = 202,3$	$E = 21\ 470\ 000$.
Gesamtmittel $E_0 = 21\ 650\ 000$, Wahrscheinlicher Fehler ± 40000 ,		$E_0 = 4,619 \cdot 10^{-8}$, $\pm 0,0085$.

45° Nr. 1.	$L = 30,4$, $B = 3912$, $D = 536,2$, $P = 60$, $\vartheta = 16,5$, $\eta' = 3,0$, $\eta = 153,3$	$E = 17\ 700\ 000$.
Nr. 2.	$L = 30,4$, $B = 3920$, $D = 524,5$, $P = 60$, $\vartheta = 18$, $\eta' = 3,0$, $\eta = 160,3$	$E = 18\ 020\ 000$.
Nr. 3.	$L = 30,4$, $B = 3926,4$, $D = 511,5$, $P = 60$, $\vartheta = 18$, $\eta' = 3,0$, $\eta = 171,4$	$E = 18\ 130\ 000$.
Nr. 4.	$L = 30,03$, $B = 3958$, $D = 525,1$, $P = 60$, $\vartheta = 18$, $\eta' = 2,4$, $\eta = 153,6$	$E = 18\ 010\ 000$.
Gesamtmittel $E_{45} = 17\ 960\ 000$, Wahrscheinlicher Fehler ± 62000 ,		$E_{45} = 5,568 \cdot 10^{-8}$, $\pm 0,019$.

90° B.I. Nr. 1.	$L = 22,35$, $B = 4067,7$, $D = 462,0$, $P = 60$, $\vartheta = 19$, $\eta' = 3,0$, $\eta = 72,9$	$E = 23\ 300\ 000$.
Nr. 2.	$L = 18,4$, $B = 4076$, $D = 457,1$, $P = 70$, $\vartheta = 17,2$, $\eta' = 3,4$, $\eta = 52,2$	$E = 22\ 850\ 000$.

Wegen der Belastung mit 70 g ist η' um 0,4 vergrößert.

90° B II. Nr. 1. $L = 22,4$, $B = 3897$, $D = 450,5$, $P = 60$, $\vartheta = 21,5$, $\eta' = 3,0$,
 $\eta = 87,3$ ($E = 21\ 890\ 000$.)

Nr. 2. $L = 22,4$, $B = 3901$, $D = 460,4$, $P = 60$, $\vartheta = 21,5$, $\eta' = 3,0$,
 $\eta = 77,4$ $E = 23\ 210\ 000$.

Nr. 3. $L = 20,4$, $B = 3895$, $D = 458,7$, $P = 60$, $\vartheta = 21,8$, $\eta' = 3,0$,
 $\eta = 60,2$ $E = 23\ 100\ 000$.

Das Stäbchen 90° B Nr. 1 war von der Seite her eingespungen; man bemerkt, wie dadurch der Werth von E herabgedrückt ist. Die bezügliche Beobachtung ist demgemäss von der Berechnung auszuschliessen.

Die übrigen Resultate zeigen die vollständigste Uebereinstimmung der Dehnungscoefficienten E für die Gattungen 90° B I und II. Entsinnt man sich dessen, dass die erste parallel einer krystallographischen Nebenaxe, die letztere normal dazu (also in der Halbirungslinie des Winkels zweier Nebenaxen) liegt, so erweisen die vorstehenden Beobachtungen die Unterschiedslosigkeit dieser Richtungen in elastischer Hinsicht und bestätigen das bezügliche oben ausgesprochene Resultat der Theorie.

Man erhält für alle Stäbchen der Gattung 90° B die Werthe:

Gesammtmittel $E_{90} = 23\ 120\ 000$, $E_{90} = 4,325 \cdot 10^{-6}$.
 Wahrscheinlicher Fehler ± 66000 $\pm 0,012$.

Nach diesem Zahlenwerth besitzt Beryll in der Richtung normal zur Hauptaxe den grössten bisher beobachteten Elasticitätscoefficienten, übertrifft darin nicht unerheblich den Stahl, welcher bisher mit $E = 21\ 000\ 000$ in erster Linie stand.

Drillungen.

0° Nr. 1. $L = 24,32$, $B = 4044,3$, $D = 516,2$, $A = 5163$, $\vartheta = 18,5$,
 $\sigma_{10} = 78,6$ $T = 6\ 671\ 000$.

0° Nr. 2. $L = 27,53$, $B = 4040$, $D = 517,0$, $A = 5163$, $\vartheta = 16,5$,
 $\sigma_{10} = 88,3$ $T = 6\ 707\ 000$.

0° Nr. 3. $L = 28,0$, $B = 4044$, $D = 518,4$, $A = 5163$, $\vartheta = 17,7$,
 $\sigma_{10} = 91,55$ $T = 6\ 710\ 000$.

0° Nr. 4. $L = 30,08$, $B = 3910$, $D = 527,0$, $A = 5163$, $\vartheta = 18,0$,
 $\sigma_{10} = 91,55$ $T = 6\ 608\ 000$.

0° Nr. 5. $L = 29,80$, $B = 3960$, $D = 514,3$, $A = 5163$, $\vartheta = 17,8$.

$\sigma_{10} = 100,35$ $T = 6\,632\,000$.

Gesamtmittel $T_0 = 6\,666\,000$, $T_0 = 15,000 \cdot 10^{-9}$.

Wahrscheinlicher Fehler ± 14000 $\pm 0,036$.

90° A. Nr. 1. $L = 16,94$, $B = 3907$, $D = 680,8$, $A = 5163$, $\vartheta = 19$.

$\sigma_{10} = 19,32$ $T = 8\,950\,000$.

Da dieses Stäbchen das beste dieser gefährlichen Gattung war, ist es noch einmal mit anderer Belastung und in anderer Länge beobachtet worden.

$L = 16,30$, $\vartheta = 18,5$.

$\sigma_{15} = 27,85$

$T_{90} = 8\,980\,000$.

Die vollkommene Uebereinstimmung dieses Werthes mit dem vorhergehenden weist darauf hin, dass die Unsicherheit der Resultate nicht in den elastischen Beobachtungen, sondern in den Dimensionenbestimmungen und der Ungleichheit des Materials begründet ist.

90° A. Nr. 2. $L = 12,54$, $B = 3950$, $D = 675,2$, $A = 5163$, $\vartheta = 18,5$.

$\sigma_{10} = 14,92$

$T = 8\,700\,000$.

90° A. Nr. 3. $L = 16,16$, $B = 3954$, $D = 679,8$, $A = 5163$, $\vartheta = 16$.

$\sigma_{10} = 19,50$ (zerbrochen!) ($T = 8\,400\,000$)¹⁾.

90° A. Nr. 4. $L = 10,36$, $B = 3917$, $D = 695,0$, $A = 5163$, $\vartheta = 18$.

$\sigma_{15} = 16,98$

$T = 8\,810\,000$.

90° A. Nr. 5. $L = 14,0$, $B = 3908$, $D = 678,8$, $A = 5163$, $\vartheta = 19$.

$\sigma_{10} = 17,45$ (zerbrochen!) ($T = 8\,280\,000$)¹⁾.

90° A. Nr. 6. $L = 11,20$, $B = 3902$, $D = 687,4$, $A = 5163$, $\vartheta = 18$.

$\sigma_{15} = 19,25$

$T = 8\,710\,000$.

Gesamtmittel $T = 8\,830\,000$, $T_{90} = 11,325 \cdot 10^{-9}$.

Wahrscheinlicher Fehler ± 40000 , $\pm 0,052$.

90° B I. Nr. 2. $L = 14,9$, $B = 4077$, $D = 457,2$, $A = 5163$, $\vartheta = 17,5$.

$\sigma_8 = 40,30$.

$T_{90}' = 6\,705\,000$.

90° B II. Nr. 4. $L = 10,85$, $B = 3898$, $D = 473,4$, $A = 5163$, $\vartheta = 18$.

$\sigma_{10} = 45,7$

$T_{90}' = 6\,770\,000$.

Wie oben erwähnt, soll die Gattung B I und II den gleichen Torsionscoefficienten ergeben, wie die Gattung 0°. Die Beobachtung bestätigt dies auf das Vollkommenste. Man könnte also mit Stäbchen senkrecht zur Axe allein diese

1) Von der Berechnung aus dem oben erörterten Grunde ausgeschlossen.

zwei Torsionscoefficienten bestimmen. Vorstehende letzte Beobachtungen sind bei der folgenden Berechnung nicht berücksichtigt, sie würden den Mittelwerth T_0 nur um einige Tausendtheile vergrössern, also die Resultate nur unmerklich alteriren.

3. Resultate.

Aus den oben gefundenen Werthen:

$$E_0 = 4,619 \cdot 10^{-8} (\pm 0,009), \quad T_0 = 15,000 \cdot 10^{-8} (\pm 0,036),$$

$$E_{45} = 5,568 \cdot 10^{-8} (\pm 0,019), \quad T_{90} = 11,325 \cdot 10^{-8} (\pm 0,052),$$

$$E_{90} = 4,325 \cdot 10^{-8} (\pm 0,012)$$

folgen nach den Formeln (17) p. 483 sogleich die Determinantenverhältnisse $S_{hk}/S = s_{hk}$, nämlich:

$$s_{11} = 4,325 \cdot 10^{-8}, \quad s_{12} = -1,338 \cdot 10^{-8}, \quad s_{13} = -0,836 \cdot 10^{-8},$$

$$(\pm 0,012) \quad (\pm 0,029) \quad (\pm 0,043)$$

$$s_{33} = 4,619 \cdot 10^{-8}, \quad s_{14} = 15,000 \cdot 10^{-8},$$

$$(\pm 0,009) \quad (\pm 0,036)$$

Dabei ist der wahrscheinliche Fehler jeder Zahl gleich der Wurzel aus der Summe der Quadrate der wahrscheinlichen Fehler ihrer Theile nach den Formeln (17) gesetzt.

Durch Einsetzung dieser Werthe ergibt sich der allgemeine Werth des Dehnungs- oder Biegungscoefficienten in einer Richtung, die den Winkel φ gegen die Hauptaxe macht, nach Formel (9):

$$E_{\varphi} = 4,325 \cdot \sin^4 \varphi + 4,619 \cdot \cos^4 \varphi + 13,328 \cdot \sin^2 \varphi \cdot \cos^2 \varphi.$$

Ein Maximum oder Minimum hat dieser Coefficient für Richtungen $\bar{\varphi}$, die erfüllen:

$$\frac{dE_{\varphi}}{d\varphi} = 0 = 2 \sin \bar{\varphi} \cos \bar{\varphi} (8,650 \sin^2 \bar{\varphi} - 9,238 \cos^2 \bar{\varphi} + 13,328 (\cos \bar{\varphi}^2 - \sin^2 \bar{\varphi})),$$

d. h. für $\bar{\varphi} = 0$, $\bar{\varphi} = 90^\circ$ und ein $\bar{\varphi}$, für welches gilt:

$$\operatorname{tg}^2 \bar{\varphi} = \frac{4,090}{4,678}, \quad \text{d. h. für } \bar{\varphi} = 43^\circ 5' \text{ ca.}$$

Die zugehörigen Werthe sind:

$$E_0 = 4,619, \quad E_{45} = 5,573, \quad E_{90} = 4,325.$$

Die für E_{φ} aufgestellte Formel gestattet auch, zu beurtheilen, wie gross der Einfluss einer nicht vollständig rich-

tigen Orientirung auf den Werth des beobachteten E ist. Man erkennt, dass für die Gattungen (0°) und (90°) der Einfluss mit aller Strenge nur zweiter Ordnung wird (also bei Fehlern, welche innerhalb 2° bleiben, etwa $1/1000$ beträgt) bei der Gattung (45°) aber äusserst nahe zu, da diese Richtung fast genau mit derjenigen des Maximums für E übereinstimmt. Hr. Hennig hat an einer grösseren Zahl von Beryllstäbchen die Orientirung aus der Schwingungsebene des durch die Schmal- und Breitseiten hindurchgegangenen Lichtes bestimmt und die Abweichungen von der geforderten Richtung stets kleiner als 2° , meist unter $1/2^\circ$ liegend gefunden:

Die als Coëfficient der Drillung bezeichnete Function lautet für Beryll:

$$T_\varphi = 15,000 - 3,675 \cos^2 \varphi_2 - 17,536 \cdot \cos^2 \varphi \cdot \cos^2 \varphi_1.$$

Hierin bezeichnen $\varphi, \varphi_1, \varphi_2$ die Winkel der Längs-, Breiten- und Dickenrichtung gegen die Hauptaxe. Dieser Coëfficient bestimmt ganz allein die Abhängigkeit der Drillung von der Orientirung, wenn die Dicke des Prismas sehr klein gegen seine Breite ist. Insofern ist seine Discussion ebenfalls von Interesse.

Lässt man die Breitseite des Stäbchens im Hauptschnitt liegen, so ist $\varphi_2 = \frac{1}{2}\pi$ zu setzen $\varphi_1 = \frac{1}{2}\pi + \varphi$, also:

$$T_{(\varphi_2 = \frac{\pi}{2})} = 15,00 - 17,536 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi.$$

Man erhält dann ein Minimum $T = 10,616$ für $\varphi = 45^\circ$. Liegt die Schmalseite im Hauptschnitt, so ist: $\varphi_2 = \frac{1}{2}\pi + \varphi, \varphi_1 = \frac{1}{2}\pi$, also:

$$T_{(\varphi_1 = \frac{\pi}{2})} = 15,00 - 3,675 \sin^2 \varphi.$$

Hier liegt das Minimum $T = 11,325$ bei $\varphi = \frac{1}{2}\pi$.

Auch der Fehler des Drillungscoëfficienten, der durch fehlerhafte Orientirung der Stäbchen entsteht, ist hiernach zweiter Ordnung.

Die obigen Werthe der Determinantenverhältnisse s_{hk} bestimmen nach dem früher Gesagten die Grössen jeder Art

von elastischer Deformation bei gegebenen Kräften auf sehr einfache Weise.

Bei allseitig gleichem Druck p findet eine Compression parallel der Hauptaxe statt, welche nach Formel (18) gegeben ist durch:

$$z_z = -p A_0, \quad A_0 = 2s_{13} + s_{33},$$

normal dazu:

$$x_x = y_y = -p A_{90}, \quad A_{90} = s_{11} + s_{12} + s_{13};$$

dazu eine cubische Compression:

$$\delta = -p(A_0 + 2A_{90}) = -pM.$$

Nach den obigen Werthen ist:

$$A_0 = 2,947 \cdot 10^{-8}, \quad A_{90} = 2,154 \cdot 10^{-8}, \quad M = 7,255 \cdot 10^{-8}.$$

M ist das Maass der cubischen Compressibilität; für Wasser findet sich dasselbe in unseren Einheiten (Gramm und Quadratmillimeter) rund $5 \cdot 10^{-6}$; der Werth für Beryll ist hiervon nur der 70. Theil.

Die Winkeländerung, die zwei Ebenen innerhalb des Krystalles durch allseitig gleichen Druck erleiden, ist nach (21) gemessen durch die Constante:

$$B = s_{33} + s_{13} - s_{11} - s_{12};$$

ihr Werth ist für Beryll $B = 0,796 \cdot 10^{-8}$. Misst man den Druck in Atmosphären, so wird $(B) = 8,22 \cdot 10^{-8}$. Bildeten die Ebenen ursprünglich einen rechten Winkel, so ist die bei einem Drucke von 100 Atmosphären unter günstigen Umständen eintretende Winkeländerung $8,22 \cdot 10^{-6}$, d. h. immer noch nicht zwei Bogensekunden. Es ergibt sich hieraus, dass Beobachtungen dieser Winkeländerung, um eine Gleichung für die Elasticitätsconstanten zu erhalten, bei Beryll fast unmöglich wären und somit auch bei anderen Substanzen desselben Systems nicht sehr aussichtsvoll sind.

Die thermischen lineären Ausdehnungscoefficienten (pro 1°C.) des Berylls (Smaragd) sind nach Fizeau:

$$\alpha_0 = -1,06 \cdot 10^{-6}, \quad \alpha_1 = +1,37 \cdot 10^{-8}.$$

Setzt man diese Werthe mit denen der s_{hk} in die Gleichungen (25) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} -1,06 &= -q_1 \cdot 0,0167 + q_0 \cdot 0,0462, \\ +1,37 &= q_1 \cdot 0,0299 - q_0 \cdot 0,00836, \end{aligned}$$

und hieraus:

$$q_0 = -7,10, \quad q_1 = +43,9.$$

Dies Resultat, welches parallel der Axe keine Wärmeabstossung, sondern eine Wärmeanziehung ergibt, ist im hohen Grade überraschend und folgt keineswegs mit Nothwendigkeit aus der parallel der Axe stattfindenden Zusammenziehung bei einer Erwärmung, denn bei anderen Werthen der Elasticitätsconstanten würde das Entgegengesetzte eintreten können.

Schliesslich sind noch nach den Formeln (16) die Elasticitätsconstanten des Berylls wirklich zu berechnen; die Rechnung ergibt:

$$\begin{aligned} c_{11} &= 0,2746 \cdot 10^{+8}, & c_{12} &= 0,0980 \cdot 10^{+8}, & c_{13} &= 0,0674 \cdot 10^{+8}, \\ c_{33} &= 0,2409 \cdot 10^{+8}, & c_{44} &= 0,0666 \cdot 10^{+8}. \end{aligned}$$

Diese Werthe zeigen, dass diejenigen Relationen, welche aus der Poisson'schen Theorie sich unter der Voraussetzung ergeben, dass die Molecularwirkung nach allen Richtungen die gleiche ist, für Beryll nahezu erfüllt sind. Es ist c_{13} so genau $= c_{44}$, dass man eine strenge Gleichheit annehmen kann; statt $c_{11} = 3 \cdot c_{12}$ findet sich $c_{11} = 2,8 \cdot c_{12}$, also immerhin eine bemerkenswerthe Annäherung an das theoretische Verhältniss. Man darf demnach den Schluss ziehen, dass bei Beryll die Polarität der Molecüle nur schwach ist, und man eine bedeutende Annäherung an die Wirklichkeit erhält, wenn man sie völlig ignorirt.

Es ist von Interesse, zu untersuchen, wie sich die Werthe der Constanten ergeben, wenn man diese Poisson'sche Relationen als streng gültig ansieht. Die demgemäss geänderten Werthe s und c seien durch den oberen Index ' unterschieden. Die Bedingungen:

$$c_{11}' = 3 \cdot c_{12}', \quad c_{13}' = c_{44}'$$

drücken sich in den Grössen s_{hk}' aus:

$$\begin{aligned} 0 &= s_{33}'(s_{11}' + s_{12}') + s_{13}'(s_{44}' - 2s_{13}'), \\ 0 &= 4s_{13}'^2 - (s_{11}' + 3s_{12}')s_{33}', \end{aligned}$$

oder auch, indem man aus beiden durch Elimination von s_{11}' eine neue bildet:

$$(26) \quad s_{44}' = \frac{2s_{12}'s_{33}'}{s_{13}} - 2s_{13}', \quad s_{11}' = \frac{4s_{13}'^2}{s_{33}} - 3s_{12}'.$$

Bezeichnet man dann die direct durch die Beobachtung bestimmten Werthe wie bisher mit s_{hk} , so erhält man zur Bestimmung der drei Unbekannten s_{12}' , s_{13}' , s_{33}' die fünf Gleichungen:

$$s_{11} = \frac{4s_{13}'^2}{s_{33}} - 3s_{12}', \quad s_{12} = s_{12}', \quad s_{13} = s_{13}', \quad s_{33} = s_{33}',$$

$$s_{44} = \frac{2s_{12}'s_{33}'}{s_{13}} - 2s_{13}'.$$

Dieselben sind durch Einführung der Näherungswerthe:

$$s_{12}' = s_{12} + \delta_{12}, \quad s_{13}' = s_{13} + \delta_{13}, \quad s_{33}' = s_{33} + \delta_{33}$$

linear zu machen und lauten dann:

$$s_{11} - 4\frac{s_{13}^2}{s_{33}} + 3s_{12} = -3\delta_{12} + 8\frac{s_{13}}{s_{33}}\delta_{13} - 4\frac{s_{13}^2}{s_{33}^2}\delta_{33},$$

$$s_{44} - 2\frac{s_{12}s_{33}}{s_{13}} + 2s_{13} = 2\frac{s_{33}}{s_{13}}\delta_{12} - 2\left(1 + \frac{s_{12}s_{33}}{s_{13}^2}\right)\delta_{13} + 2\frac{s_{12}}{s_{13}}\delta_{33},$$

$$0 = \delta_{12}, \quad 0 = \delta_{13}, \quad 0 = \delta_{33}.$$

Die Auflösung ergibt nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$\delta_{12} = +0,092, \quad \delta_{13} = -0,025, \quad \delta_{33} = -0,017,$$

und hiernach, sowie nach den Formeln (26), die folgenden Werthe der s_{hk}' :

$$s_{11}' = 4,382, \quad s_{12}' = -1,246, \quad s_{13}' = -0,861,$$

$$s_{33}' = +4,602, \quad s_{44}' = +15,042.$$

Stellt man hierzu die direct beobachteten Werthe, ferner ihre wahrscheinlichen Fehler Δ_{hk} und die Abweichungen $s_{hk}' - s_{hk} = \delta_{hk}$, so erhält man das System:

$$s_{11} = 4,325, \quad s_{12} = -1,338, \quad s_{13} = +0,836,$$

$$s_{33} = +4,619, \quad s_{44} = +15,00;$$

$$\Delta_{11} = \pm 0,012, \quad \Delta_{12} = \pm 0,029, \quad \Delta_{13} = \pm 0,043,$$

$$\Delta_{33} = \pm 0,009, \quad \Delta_{44} = \pm 0,036;$$

$$\delta_{11} = +0,057, \quad \delta_{12} = +0,092, \quad \delta_{13} = -0,025,$$

$$\delta_{33} = -0,017, \quad \delta_{44} = +0,042.$$

Dasselbe zeigt, dass die Abweichungen δ zweimal erheblich den wahrscheinlichen Fehler überschreiten, namentlich ist δ_{12} sehr bedeutend. Daher ist es als unwahrscheinlich zu bezeichnen, dass die Beryllmoleculë streng keine Polarität besitzen; — ein Resultat, das ja an sich plausibel ist, da ohne Polarität der Process des Aufbaues eines Krystalles nicht wohl zu erklären ist.

Immerhin ist die nahe Uebereinstimmung mit den theoretischen Resultaten dieser Annahme so merkwürdig, dass es lohnt, auch die Werthe der Constanten c_{hk}' zu bestimmen, wie sie sich aus diesen s_{hk}' nach (16) ergeben. Man erhält:

$$c_{11}' = 0,2666 \cdot 10^{+8}, \quad c_{33}' = 0,2422 \cdot 10^{+8}, \quad c_{44}' = 0,0665 \cdot 10^{+8},$$

$$c_{12}' = \frac{1}{3} c_{11}' = 0,0889 \cdot 10^{+8}, \quad c_{13}' = c_{44}' = 0,06651 \cdot 10^{+8}.$$

Dagegen fanden sich ohne Voraussetzung der Poisson'schen Resultate die Werthe:

$$c_{11} = 0,2746 \cdot 10^{+8}, \quad c_{33} = 0,2409 \cdot 10^{+8}, \quad c_{44} = 0,0666 \cdot 10^{+8},$$

$$c_{12} = 0,0980 \cdot 10^{+8}, \quad c_{13} = 0,0674 \cdot 10^{+8}.$$

Diese Zusammenstellung zeigt die grosse Empfindlichkeit der Constanten c_{hk} gegenüber den Aenderungen der Grössen s_{hk} , welche ihre Bestimmung aus Beobachtungen überhaupt unsicher macht. Indess ist dies für die Anwendungen ohne Belang, da für diese stets die genauer zu bestimmenden s_{hk} benutzt werden, auch beurtheilt sich die Gültigkeit der Relationen (14) ebenso gut an diesen, wie an den eigentlichen Elasticitätsconstanten.

II. Bergkrystall.

1. Formeln für das rhomboëdrische System.

Wir definiren die Elasticitätsconstanten c_{hk} für das rhomboëdrische System durch die folgenden Formeln, bei welchen vorausgesetzt ist, dass die Z -Axe die kristallographische Hauptaxe, die YZ -Ebene die kristallographische Symmetrieebene der Form ist; die $+Y$ -Axe trete aus einer der Rhomboëderflächen $+R$ aus, welche um die $+Z$ -Axe herum liegen:

$$(27) \begin{cases} -X_x = c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{13}z_z + c_{14}y_z, & -Y_z = c_{14}(x_x - y_y) + c_{44}y_z, \\ -Y_y = c_{12}x_x + c_{11}y_y + c_{13}z_z + c_{14}y_z, & -Z_x = c_{44}z_z + c_{14}x_y, \\ -Z = c_{13}x_x + c_{13}y_y + c_{33}z_z, & -X_y = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}x_y + c_{14}z_z. \end{cases}$$

Dabei sei wieder gesetzt die Determinante dieser Coefficienten:

$$(28) \quad S = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} - c_{14} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} - c_{14} & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \end{vmatrix}$$

und hierin der Coefficient des h . Elementes der k . Columnne (oder umgekehrt) gleich S_{hk} .

Es gelten dann die Relationen:

$$S_{11} = S_{22}, \quad S_{13} = S_{23}, \quad S_{34} = S_{55}, \quad S_{66} = 2(S_{11} - S_{12}), \\ S_{14} = -S_{24} = \frac{1}{2} S_{66};$$

ausser den hierin enthaltenen S_{hk} ist nur noch S_{33} von Null verschieden; wir behalten als voneinander unabhängig bei:

$$S_{11}, \quad S_{12}, \quad S_{13}, \quad S_{14}, \quad S_{33}, \quad S_{44}.$$

In diesen Grössen gibt sich der Coefficient der lineären Dilatation E in einer durch die Richtungscosinus α, β, γ gegen die Coordinatenaxen bestimmten Richtung durch:

$$(29) \quad \begin{cases} SE = S_{11}(1 - \gamma^2)^2 + S_{33}\gamma^4 + (S_{44} + 2S_{13})\gamma^2(1 - \gamma^2) \\ \quad + 2S_{14}\beta\gamma(3\alpha^2 - \beta^2). \end{cases}$$

Durch dies E oder das reciproke $E = 1/E$ bestimmt sich die Biegung eines rechteckigen Prismas von den Dimensionen L, B, D durch die Wirkung einer in der Mitte angreifenden Belastung P nach der bekannten Formel:

$$(30) \quad \eta = \frac{PL^3}{4EBD^3} = E \frac{PL^3}{4BD^3}.$$

Hinsichtlich der Drillung liegen beim rhomboëdrischen System die Verhältnisse complicirter, als bei dem hexagonalen, weil es hier keinerlei Orientirungen der Prismen gibt, bei welchen alle drei Kanten in die Richtungen von krystallographischen Symmetriemaxen fallen. Es kommen also hier die allgemeinen Formeln zur Anwendung, die ich für die Drillung eines rechteckigen Prismas aus beliebiger krystallinischer Substanz entwickelt habe.¹⁾

Nach denselben gibt sich der Drillungswinkel τ eines

1) W. Voigt, Wied. Ann. 29. p. 604. 1886.

Prismas von der Länge L , der grösseren Querdimension B , der kleineren D , durch ein Drehungsmoment N durch die Formel:

$$(31) \quad \tau = \frac{3 N L T \left[1 + \frac{\Theta'^2}{E T} \left(\frac{D^2}{B^2} + \frac{D^3 f}{B^3} \right) + \frac{\Theta''^2}{E T} \frac{D f}{B} \right]}{D^3 B \left(1 + \frac{D}{B} f \right)}.$$

Hierin ist T der Drillungs-, E der Dehnungscoefficient, welcher schon durch Formel (29) definiert ist; Θ' und Θ'' sind zwei ähnliche Functionen der Richtungscosinus $\alpha, \beta, \gamma, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2$, welche die Lagen von L, B und D gegen die Krystallaxen bestimmen. Es gilt nämlich:

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} ST &= S_{44} + (2(S_{11} - S_{12}) - S_{44}) \gamma_2^2 \\ &\quad + 4(S_{11} + S_{33} - S_{44} - 2S_{13}) \gamma_1^2 \gamma_2^2 \\ &\quad + 4S_{14}[(\gamma_1 \beta_1 + \beta_1 \gamma_1)(3\alpha_1 - \beta_1 \beta_1) - \beta_2 \gamma_2], \\ S\Theta' &= (S_{44} + 2(S_{13} - S_{11})) \gamma \gamma_1 \\ &\quad + 2(S_{11} + S_{33} - S_{44} - 2S_{13}) \gamma^3 \gamma_1 \\ &\quad + S_{14}[(\beta_1 \gamma + \gamma_1 \beta)(3\alpha^2 - \beta^2) + 2\beta \gamma (3\alpha_1 - \beta_1 \beta)], \\ S\Theta'' &= (S_{44} + 2(S_{13} - S_{11})) \gamma \gamma_2 \\ &\quad + 2(S_{11} + S_{33} - S_{44} - 2S_{13}) \gamma^3 \gamma_2 \\ &\quad + S_{14}[(\beta_2 \gamma + \gamma_2 \beta)(3\alpha^2 - \beta^2) + 2\beta \gamma (3\alpha_2 - \beta_2 \beta)]. \end{aligned} \right.$$

Die Grösse f ist eine Function des Verhältnisses B/D , welche bei Werthen desselben, welche 3 übersteigen, als merklich constant angesehen und demnach durch Combination von Beobachtungen eliminirt werden kann.

Die Orientirungen der Prismen, für welche $\Theta' = \Theta'' = 0$ ist, sind für die Beobachtung am geeignetsten, einmal weil sie nach der Theorie eine Drillung ohne Biegung gestatten, was in technischer Hinsicht erwünscht ist, andererseits, weil für sie die obige Formel sich sehr einfach auf:

$$(33) \quad \tau = \frac{3 N L T}{D^3 B \left(1 + \frac{D}{B} f \right)} \text{ reducirt.}$$

Diese ganz allgemeinen Formeln (29) und (33) sollen nun für die speciellen Orientirungen der verschiedenen für die Beobachtung geeigneten Prismen angewandt werden.

Fällt die Längsrichtung in die krystallographische Haupt-

axe — Gattung (0°) — so wird $\gamma = 1$, $\gamma_1 = \gamma_2 = \alpha = \beta = 0$ sein, daher:

$$(34) \quad SE_0 = S_{33}, \quad ST_0 = S_{44}, \quad S\Theta'_0 = 0, \quad S\Theta''_0 = 0.$$

Es gilt also für die Torsion die einfachere Formel (33); die sie enthaltende (nahe constante) Function f muss durch die Beobachtung bestimmt werden. Die Lage der Querdimensionen kann einzig auf ihren Werth influiren, im übrigen ist sie gleichgültig.

Liegt die Längsrichtung in der Symmetrieebene YZ im ersten oder dritten Quadranten, und schliesst sie mit der Hauptaxe den Winkel 45° ein, und fällt die grössere Querdimension (B) in die X -(Symmetrie-)Axe, so soll die Gattung Prismen mit $(+45^\circ)$ bezeichnet werden. Hier ist $\gamma = \beta = 1/\sqrt{2}$, $\pm \gamma_2 = \mp \beta_2 = 1/\sqrt{2}$, $\alpha_1 = 1$, $\alpha = \alpha_2 = \beta_1 = \gamma_1 = 0$, also:

$$(35) \quad \begin{cases} SE_{+45} = \frac{1}{4}(S_{11} + S_{33} + S_{44} + 2(S_{13} - S_{14})), \\ S\Theta' = 0, \quad S\Theta'' = \pm(S_{33} - S_{11} + S_{44}), \\ ST_{+45} = \frac{1}{2}(S_{44} + 2(S_{11} - S_{12}) + 4S_{14}). \end{cases}$$

Dass Θ'' von Null verschieden ist, lässt die Formel für die Torsion unbequem complicirt sein; man wird diese Gattung Prismen daher nicht gern zu Drillungsbeobachtungen benutzen.

Die Gattung (-45°) unterscheidet sich von der vorigen nur dadurch, dass die Längsrichtung im zweiten Quadrant liegt, $\gamma = -\beta = 1/\sqrt{2}$ ist. Hier gilt:

$$(36) \quad \begin{cases} SE_{-45} = \frac{1}{4}(S_{11} + S_{33} + S_{44} + 2(S_{13} + S_{14})), \\ ST_{-45} = \frac{1}{2}(S_{44} + 2(S_{11} - S_{12}) - 4S_{14}). \end{cases}$$

Liegt die Längsrichtung des Prismas normal zur Hauptaxe, d. h. in der Ebene der Nebenaxen, so hat man $\gamma = 0$, also für die Gattung (90°):

$$(37) \quad SE_{90} = S_{11},$$

wie auch immer die Orientirung im übrigen sei. Dies Resultat ist analog dem bei hexagonalen Krystallen gefundenen. Ferner ist unter der gleichen Voraussetzung:

$$ST_{90} = S_{44} + (2(S_{11} - S_{12}) - S_{44})\gamma_2^2 + 4S_{14}[\beta\gamma_1(3\alpha\alpha_1 - \beta\beta_1) - \beta_2\gamma_2],$$

$$S\Theta_{90} = S_{14}\gamma_1\beta(3\alpha^2 - \beta^2), \quad S\Theta_{90}'' = S_{14}\gamma_2\beta(3\alpha^2 - \beta^2).$$

Unterscheiden wir wie beim Beryll zwei Gattungen ($90^\circ A$)

und ($90^\circ B$) jenachdem die kleinere oder grössere Querdimension in die Hauptaxe fällt, d. h. γ_2 oder $\gamma_1 = 1$ ist, so erhält man für die Gattung ($90^\circ A$):

$$(38) \quad ST_{90A} = 2(S_{11} - S_{12}), \quad S\Theta_{90A}' = 0, \quad S\Theta_{90A}'' = S_{14}\beta(3\alpha^2 - \beta^2)$$

hingegen für die Gattung ($90^\circ B$):

$$(39) \quad ST_{90B} = S_{44}, \quad S\Theta_{90B}' = S_{14}\beta(3\alpha^2 - \beta^2), \quad S\Theta_{90B}'' = 0.$$

Es sind hiernach für die beiden Gattungen die Torsionscoëfficienten rings um die Hauptaxe her constant, nicht aber die gleichen Bedingungen entsprechenden Torsionswinkel, denn in Formel (31) variiren die Θ' und Θ'' mit α und β , auch ist f wechselnd. Da aber diese Ausdrücke in Gleichung (31) sämmtlich in Potenzen von D/B multiplicirt auftreten, so ist eine starke Abhängigkeit der Torsion von der Lage der Prismenaxe in der Ebene der Nebenaxen nicht zu erwarten; besonders findet dies statt bei der Gattung ($90^\circ A$), da für diese $\Theta' = 0$ ist, welches nach Formel (31) in das grösste variable Glied multiplicirt ist.

Die Orientirung der Prismenaxe normal zu der krystallographischen Symmetrieebene hat die besondere Wichtigkeit, dass für sie die bisher als unbekannt benutzte Function f sich theoretisch bestimmen lässt.

Wir haben als die Gattung ($90^\circ A$) oben diejenige bezeichnet, für welche die Längsrichtung und die Breitenrichtung normal zur Hauptaxe steht; wir wollen die Benennung ($90^\circ AI$) speciell für Stäbchen normal zur Symmetrieebene einführen, wenn für sie:

$$\alpha = \beta_1 = \gamma_2 = 1, \quad \beta_2 = \gamma_1 = 0 \text{ ist.}$$

Für diese Gattung gibt die Theorie ¹⁾ neben:

$$(40) \quad \left\{ \begin{aligned} T_{90AI} &= \frac{2(S_{11} - S_{12})}{S}, \\ f_{90AI} &= -\frac{2}{\pi} \frac{\frac{1}{2} S_{44}(S_{11} - S_{12}) - 4 S_{14}^2}{2(S_{11} - S_{12})} \left(1 + 0,510 \frac{S_{14}^2}{S_{44} \frac{(S_{11} - S_{12})}{2} - S_{14}^2} \right). \end{aligned} \right.$$

Die Gattung ($90^\circ BI$) ist analog gegeben durch:

$$\alpha = \beta_2 = \gamma_1 = 1, \quad \beta_1 = \gamma_2 = 0;$$

1) l. c. p. 616. Dort ist in Formel (35) einzuführen:

$$S_{33}' = 2(S_{11} - S_{12}), \quad S_{44}' = S_{44}, \quad S_{45}' = 2S_{14}.$$

für sie gibt sich analog¹⁾:

$$(41) \quad \begin{cases} T_{90BI} = \frac{S_{44}}{S}, \\ f_{90BI} = -\frac{2}{\pi} \frac{\sqrt{2S_{44}(S_{11}-S_{12})-4S_{14}^2}}{S_{44}} \left(1 + 0,510 \frac{S_{14}^2}{S_{44} \frac{(S_{11}-S_{12})}{2} - S_{14}^2} \right). \end{cases}$$

Sind nun aus den Beobachtungen nach den vorstehen den Formeln die sechs unabhängigen Determinantenverhältnisse:

$$\begin{aligned} S_{11}/S &= s_{11}, & S_{12}/S &= s_{12}, & S_{13}/S &= s_{13}, \\ S_{14}/S &= s_{14}, & S_{33}/S &= s_{33}, & S_{44}/S &= s_{44} \end{aligned}$$

berechnet, so bestimmen sich aus ihnen die sechs Elasticitätsconstanten:

$$c_{11}, \quad c_{12}, \quad c_{13}, \quad c_{14}, \quad c_{33}, \quad c_{44}$$

durch die folgenden Gleichungen:

$$(42) \quad \begin{cases} \text{a)} & c_{11}s_{11} + c_{12}s_{12} + c_{13}s_{13} + c_{14}s_{14} = 1, \\ \text{b)} & c_{12}s_{11} + c_{11}s_{12} + c_{13}s_{13} - c_{14}s_{14} = 0, \\ \text{c)} & 2c_{13}s_{13} + c_{33}s_{33} = 1, \\ \text{d)} & c_{13}(s_{11} + s_{12}) + c_{33}s_{13} = 0, \\ \text{e)} & 2c_{14}s_{14} + c_{44}s_{44} = 1, \\ \text{f)} & c_{14}(s_{11} - s_{12}) + c_{44}s_{14} = 0. \end{cases}$$

Aus c) und d) folgt:

$$(43) \quad \begin{cases} c_{13} = \frac{-s_{13}}{s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2}, & c_{33} = \frac{s_{11} + s_{12}}{s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2}, \\ \text{aus e) und f):} \\ c_{14} = \frac{-s_{14}}{s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 2s_{14}^2}, & c_{44} = \frac{s_{11} - s_{12}}{s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 2s_{14}^2}, \\ \text{aus a) und b):} \\ c_{11} + c_{12} = \frac{1 - 2c_{13}s_{13}}{s_{11} + s_{12}}, & c_{11} - c_{12} = \frac{1 - 2c_{14}s_{14}}{s_{11} - s_{12}}, \\ c_{11} + c_{12} = \frac{s_{33}}{s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2}, & c_{11} - c_{12} = \frac{s_{44}}{s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 2s_{14}^2}. \end{cases}$$

Unter diesen Constanten bestehen nach der Poisson'schen Theorie, wenn vorausgesetzt wird, dass die Moleküle

1) *ibid.* In Formel (35) zu setzen:

$$S_{35}' = S_{44}, \quad S_{44}' = 2(S_{11} - S_{12}), \quad S_{45}' = 2S_{14}.$$

der Substanz keine Polarität besitzen, dieselben beiden Relationen, die für das hexagonale System gelten, nämlich:

$$(44) \quad c_{13} = c_{44}, \quad c_{11} = 3c_{12}.$$

Aus den Verhältnissen s_{hk} bestimmt sich wiederum die Deformation eines rhomboëdrischen Krystalles bei anderen als den oben vorausgesetzten Umständen.

Ist ein beliebig gestaltetes Stück einem allseitig gleichen Druck ausgesetzt, so folgt genau, wie für das hexagonale System gefunden:

$$(45) \quad \begin{cases} x_x = -p(s_{11} + s_{12} + s_{13}) = y_y, & z_z = -p(2s_{13} + s_{33}), \\ y_z = z_x = x_y = 0. \end{cases}$$

Die Compressionscoëfficienten parallel und normal zur Hauptaxe werden daher auch:

$$(46) \quad \begin{cases} A_0 = 2s_{13} + s_{33}, & A_{90} = s_{11} + s_{12} + s_{13}, \\ \text{der cubische Compressionscoëfficient:} \\ M = s_{33} + 2(s_{11} + s_{12}) + 4s_{13}. \end{cases}$$

Ebenso folgt für die Aenderung des Winkels χ zwischen zwei Ebenen, deren Normale durch die Richtungscosinus $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ und $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ gegen die Krystallaxen bestimmt sind, dieselbe Formel:

$$(47) \quad \delta\chi \sin\chi = -p(s_{13} + s_{33} - s_{11} - s_{12})(2\gamma_1\gamma_2 - (\gamma_1^2 + \gamma_2^2)\cos\chi)$$

mit dem charakteristischen Coëfficienten:

$$B = s_{13} + s_{33} - s_{11} - s_{12}.$$

Auch bei einseitigem Druck auf die Basis oder Mantelfläche verhält sich ein Cylinder aus einem rhomboëdrischen Krystall einem hexagonalen gleich, falls seine Axe in die krystallographische Hauptaxe fällt, nicht hingegen bei anderer Orientirung. Man kann daher für rhomboëdrische Krystalle aus den thermischen Ausdehnungscoëfficienten a_0 und a_1 parallel und normal zur Hauptaxe ebenfalls die Grösse der Wärmeabstossung, gemessen durch q_0 und q_1 , bestimmen wie für hexagonale durch die Formeln:

$$(48) \quad a_0 = q_1 2s_{13} + q_0 s_{33}, \quad a_1 = q_1 (s_{11} + s_{12}) + q_0 s_{13}.$$

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

IX. *Ueber die Abkühlung der Kohlensäure
bei ihrer Ausdehnung;
von Eduard Natanson.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 7–10.)

Ueberall, wo von der kinetischen Theorie der Gase die Rede ist, wird der Beweis, dass zwischen den Gasmoleculen nur schwache Kräfte wirken, aus den Versuchen von W. Thomson und Joule über die Ausdehnung der Gase geführt. Wenn also in qualitativer Hinsicht diese Untersuchungen Würdigung gefunden haben, blieben hingegen ihre quantitativen Resultate, die doch ein Maass für die von inneren Kräften geleistete Arbeit abgeben, ohne wichtigen Einfluss auf die kinetische Theorie.¹⁾ Nun ist die Frage über die Wirkungsweise der Gasmoleculen aufeinander als grundlegende in dieser Theorie zu bezeichnen, und keiner der Versuche, gewisse Ansichten darüber auszubilden, hat zu einem allgemein anerkannten Resultate geführt.

Ich denke, dass neue Messungen der inneren Arbeit in verschiedenen Gasen die Kenntniss der Molecularkräfte bedeutend fördern könnten; gleichzeitig würden sie möglicherweise dazu beitragen, eine rationelle Zustandsgleichung aufzustellen. — Ich selbst habe mit der Kohlensäure, und zwar zwischen einer und 25 Atmosphären Druck derartige Messungen ausgeführt, über welche ich unten berichten will. Zuvor sei es mir erlaubt, Hrn. Prof. A. Kundt, dem ich die Möglichkeit, die Versuche anzustellen, verdanke, für seine schätzbaren Rathschläge meine aufrichtige Dankbarkeit an dieser Stelle zu äussern.

§ 1. Die Methode, die Sir W. Thomson ersonnen und in Gemeinschaft mit Joule experimentell ausgeführt hat²⁾, gibt zwar nicht direct den Werth der inneren Arbeit, erlaubt

1) Aus dem Standpunkte der kinetischen Theorie wurde der Thomson'sche Erkältungseffect, so viel ich weiss, von van der Waals (Continuität, deutsche Ausgabe. p. 114 u. f.) und kürzlich, nachdem schon diese Abhandlung geschrieben war, von Sutherland (Phil. Mag. 22. p. 81. 1886) behandelt. Die Versuche selbst blieben unwiederholt.

2) W. Thomson u. J. P. Joule, Phil. Trans. 143. p. 357. 1853; 144. p. 321. 1854 u. 152. p. 579. 1862.

aber, bei kleinen Werthen der äusseren Arbeit die Summe beider zu messen; alsdann kann die erste mit genügender Genauigkeit ermittelt werden. Die äussere Arbeit, die in dem Thomson'schen Ausdehnungsprocess die innere begleitet, beträgt beispielsweise beim Kohlensäuregas für 0° C. und 760 mm Druck etwa 9 Proc. dieser letzteren; sollte sich dagegen das Gas unter Ueberwindung des atmosphärischen Druckes ausdehnen, so würde die äussere Arbeit etwa 10000 Proc. der inneren ausmachen. Aus diesen Zahlen ersieht man sofort die Wichtigkeit dieses sinnreichen Verfahrens. Doch scheinen die von Thomson und Joule erhaltenen Zahlenresultate nicht einwurfsfrei zu sein.

Die Gase, die zu den Versuchen dienten, waren nicht rein. In den Versuchen von 1854 wurde z. B. die Kohlensäure direct aus einem Fass entnommen, in welchem Bier gährte. Der Procentgehalt an Kohlensäure in der Mischung war während des Versuches veränderlich infolge des Zuflusses äusserer Luft in das Fass. Er betrug in vier Versuchen: in dem ersten 94,89 bis 65,72 Proc.; in dem zweiten 95,51 bis 70,68 Proc.; in dem dritten 95,51 bis 85,92 Proc. — Nur in dem vierten, welcher kurze Zeit gedauert hat, war er beständig. Im Jahre 1862 wurden die Versuche wiederholt. Der Procentgehalt während eines Versuches war constant, jedoch war er sehr verschieden in verschiedenen Experimenten und grösstentheils ziemlich gering: 31, 10, 96, 37, 11, 2, 98, 43, 22, 99, 32, 12, 98, 98. Das übrige bildete Luft und in drei Fällen Luft und Wasserstoff. Deshalb können nur wenige dieser Versuche zur Berechnung der Abkühlung der reinen Kohlensäure herangezogen werden, und in diesen waren noch merkliche Mengen fremder Gase vorhanden, deren Einfluss unbekannt ist. Die übrigen Versuche waren, wie es scheint, zur Untersuchung von Gasgemischen speciell angestellt.

Nun sind die Erscheinungen, die in Gasmischungen zu Stande kommen, weit complicirter Natur, als die in homogenen Körpern, und können bis jetzt aus den letzteren nicht hergeleitet werden. Als feststehend kann sogar betrachtet werden, dass die resultirenden Erscheinungen in Mischun-

gen keineswegs der Summe derselben Erscheinungen in den Bestandtheilen gleichkommen. Es soll hier nur an die Untersuchungen von Andrews¹⁾ über die kritische Temperatur von Kohlensäure und Luftmischungen erinnert werden: diese Temperatur wurde bei sehr kleinen Beimengungen von Luft bedeutend erniedrigt gefunden. Daraus folgt, dass die moleculare Anziehung in der Mischung stark mit der Vergrößerung des Procentgehaltes eines fremden Gases sinkt; diese Kräfte sind es aber, welche in den Joule-Thomson'schen Versuchen Arbeit leisten. Die Reinheit des zu untersuchenden Gases ist demnach für unseren Zweck eine Hauptbedingung.

Die letzterwähnten Umstände treten deutlich aus den Resultaten der englischen Forscher hervor und wurden auch von ihnen selbst hervorgehoben. Die Abkühlung des Stickstoffes unter ihren Versuchsbedingungen ist kleiner als die des Sauerstoffes, allein die der Luft ist kleiner als die des Stickstoffes.

Nimmt man an, dass jeder der Bestandtheile sich so abkühlt, wie wenn der andere nicht vorhanden wäre, und dass dann eine Ausgleichung der Temperaturen der Bestandtheile erfolgt, und berechnet man unter diesen Annahmen aus den Versuchen über Gasgemische die Abkühlung der Kohlensäure allein, so müsste man unabhängig von der Zusammensetzung der Mischung stets dieselben Resultate erhalten. Indessen sind die Resultate um über 100 Proc. verschieden, so betragen die ausgerechneten Abkühlungen in Graden Celsius: 3,156; 2,99; 4,367; 3,052; 2,648; 4,215; 1,94 u. s. f. Um diese Zahlen in besseren Einklang zu bringen, versuchten Thomson und Joule anstatt des wirklichen Verhältnisses der specifischen Wärmen der Luft und der Kohlensäure (1/1,39) verschiedene andere Grössen einzuführen; alsdann aber wäre man genöthigt, der Kohlensäure eine 0,7 mal grössere specifische Wärme, als der Luft zuzuschreiben, während sie in der That 1,39 mal grösser ist.

Diese Umstände haben mich bewogen, die Thomson'schen Versuche zu wiederholen und sie so weit auszudehnen,

1) Andrews, Proc. Roy. Soc. 23. p. 514—522. 1876.

wie es die Mittel erlaubten, über welche ich verfügte. Die angewandte Methode war die schon erwähnte sinnreiche Methode von Thomson; nur habe ich mich bemüht, durch passende Einrichtungen gewisse Fehlerquellen zu beseitigen.

§ 2. Die Versuche wurden mit Kohlensäure ausgeführt. Dieses Gas wurde gewählt, da erstens darin moleculare Kräfte ziemlich deutlich wirken, und deshalb die innere Arbeit der Messung leichter zugänglich ist, andererseits aber, da die Kohlensäure in vielen Hinsichten eingehender als andere Gase erforscht ist, und demnach Daten zur Berechnung der Versuche vorliegen. Schliesslich kann man sich Kohlensäure leicht in grossen Mengen und ausreichender Reinheit verschaffen. Es wurde die jetzt im Handel befindliche, in eisernen Flaschen condensirte Kohlensäure benutzt.

Der benutzte Apparat ist auf Fig. 7 abgebildet. — *A* ist die Kohlensäure haltende eiserne Flasche, 250 Atmosphären aushaltend, 1 m hoch und 10 cm im inneren Durchmesser. Sie enthält etwa 8 kg flüssige Kohlensäure, was ungefähr 4000 l gasförmige Kohlensäure repräsentirt, eine Quantität, die für vier bis zehn meiner Versuche ausreichte. Der Druck des Kohlensäuregases bei Zimmertemperatur beträgt ungefähr 55 Atmosphären; eine solche Flasche ist also ein ausgezeichnete Generator sowohl in Betreff des Druckes, als auch der Menge des Gases, die sie enthält. Ohne Pumpwerke kann damit bei grossen Drucken gearbeitet werden, was der Einfachheit, sowie der Stetigkeit des Druckes halber von Wichtigkeit ist.

Die Hähne (*B*), die an solchen Flaschen angebracht sind, haben die Eigenschaft, auf kleine Aenderungen der Temperatur empfindlich zu sein; kleine Temperaturerhöhungen genügen, um den engen Kanal, durch welchen das Gas durchströmt, um eine gegen seinen eigenen Durchmesser merkliche Grösse zu verkleinern, so dass der Strom schwächer wird und sogar ganz aufhört. Zur Vermeidung dieser Erscheinung wurde der Blechcylinder *C* angebracht, in welchem sich Wasser befand.

Mit der Zeit sinkt die Stärke des Gasstromes noch aus einem zweiten Grunde. — Die flüssige Kohlensäure kühlt sich

beträchtlich bei ihrer Verflüchtigung ab, der Sättigungsdruck wird kleiner, und der Strom des Gases bei gleichem Gegen- drucke schwächer. Die Umgebung der Flasche mit einem grossen mit Wasser gefüllten Gefässe half nur theilweise ab, d. h. der stationäre Zustand, bei welchem die vom Wasserbad zufließende Wärmemenge der verbrauchten gleich wäre, war bei dem Versuche nicht abzuwarten. Nach vielen unfrucht- baren Versuchen wurde das Kugelgefäss *D* eingeschaltet, welches mit dem Hahne *E* und einem Manometer *F* ver- sehen ist.

Der Schraubhahn *E* war dank der Feinheit der Nadel, die den Verschluss bildet, und der Kleinheit seines Schrauben- ganges so ausserordentlich empfindlich, dass bei Schwankun- gen des Druckes in *D*, die bis zehn Atmosphären gingen, der Druck in den weiteren Theilen des Apparates bei einiger Uebung mittelst Handregulirung beinahe völlig beständig erhalten werden konnte. — Die Construction des Kugelge- fässes, welchem man ein ziemlich grosses Volumen geben wollte, um starke Druckänderungen in ihm während der Mani- pulation mit dem Hahne *B* zu vermeiden, musste wegen der Grösse der auf dasselbe wirkenden Kräfte stark sein. In der That bei einem Drucke von 55 Atmosphären betrug die Kraft, welche die beiden Halbkugeln voneinander loszu- reissen suchte, 34650 kg. Es musste also jeder der zehn Bolzen, welche die Halbkugeln verbanden, einen Zug von etwa 3,5 Tausend Kilogramm aushalten können. Die Schrau- ben waren aus Stahl mit tiefem Gewinde gefertigt und hatten 10 mm im Durchmesser. Aus *D* ging das Gas in den Trockenapparat *G*, welcher aus zwei je 1 m langen Röhren bestand, welche mit Chlorcalcium gefüllt waren. Von hier aus führte das Rohr *H* in das Bad *I*. Das kupferne Rohr *H* war dazu bestimmt, das Gas mittelst einer Lampe ungefähr auf die Temperatur des Bades zu bringen. Das Thermo- meter *K* sollte die Temperatur des Gases beim Eintritt in das Bad angeben. Es stellte sich jedoch heraus, dass das Gas, nachdem es auf seinem Wege bedeutende Massen von grosser Wärmecapacität getroffen hatte, in *K* nahezu auf die Zimmertemperatur gekommen war.

Das Kühlrohr im Bade *I* besteht aus einer Reihe von kupfernen Röhren, welche 30 mm im Durchmesser und eine gemeinsame Länge von circa 7 m hatten. Um die Berührungsfläche des Metalles zu vergrössern, waren die Röhren mit Drehspähnen dicht gefüllt, ein Mittel, welches schon von E. Wiedemann angewendet wurde und sich als vortrefflich erwies. Das Kühlrohr befand sich in einem grossen, 120 cm hohen Gefässe, welches etwa 500 l Wasser fasste. Infolge dieser grossen Wassermenge wechselte die Temperatur des Bades während des Versuches nur sehr wenig. Am Ende des letzten Kühlrohres ist der Theil *L* aufgesetzt, welcher in Fig. 8 besonders gezeichnet ist. *a* ist ein poröser Pfropfen von Baumwolle oder von Schichten von Baumwolle und Filz, hinter welchem die Ausdehnung des Gases vor sich geht; er kann mittelst der Schraube *b* zwischen zwei durchbohrten Platten beliebig fest zusammengedrückt werden. Von der Wand des Rohres ist er mittelst eines dicken Kautschukstückes *k* isolirt. Mit dem Stück *L* (Fig. 7) ist mittelst conischer Verbindung das Stück *M* verbunden, in welches seinerseits das Glasrohr *N* eingesetzt ist, das mit dem Verschraubungshahne *O* versehen war. Endlich dienen die seitlichen Abzweigungen zur Messung des Druckes vor dem Pfropfen und der Druckdifferenz vor und hinter dem Pfropfen.

Zu diesem Ende ist die Oeffnung *g* mittelst eines Bleirohres mit dem Manometer *P* verbunden, die Oeffnung *e* mit dem Luftmanometer; im Punkte *a* verzweigt sich noch das Bleirohr und mündet in einen Schenkel eines U-förmigen Rohres *Q*, welches mit dem zweiten Ende mittelst eines dritten Bleirohrs in Communication mit der Oeffnung *f* steht. Auf diese Weise messen die Manometer *P* und *Q* den Druck des Gases vor dem Pfropfen und das Manometer *R* die Differenz des Druckes vor und hinter dem Pfropfen, eine Grösse, die fast in allen Versuchen gleich war und nahezu 80 cm Quecksilberdruck betrug. Das Manometer *Q* wurde mit einem Kathetometer abgelesen, das Differentialmanometer mittelst zweier festen Fernrohre auf einer Scala, die auf dem Stativ befestigt war. Der Hahn *b* erlaubte, das Differentialmano-

meter auszuschalten. Die Construction des Manometers *Q* unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Luftmanometer dadurch, dass ausser der Erweiterung *cd* vor dem Messrohr *de* noch eine zweite Erweiterung *ef* hinter ihm angebracht ist, die dann in ein ganz enges Capillarrohr *fg* übergeht. Der Einfluss der kleinen Kugel *ef* ist klar; sie vergrössert die Empfindlichkeit des Instrumentes im Verhältniss $(v+w)/v$, wenn *v* das veränderliche Volumen der Luft im Rohr *de* bezeichnet und *w* dasjenige, welches in der Kugel *ef* enthalten ist. Die Verrückungen der Quecksilbersäule werden also nicht nur grösser durch das Vorhandensein der Kugel *ef*, sondern auch gleicher für gleiche Druckzuwächse. Ein solches Manometer kann aber augenscheinlich nur in den Grenzen der Volumina $v+w$ bis *w* gebraucht werden, d. h. in den Grenzen der Drucke $a/(v+w)$ bis a/w , wo *a* eine Constante bezeichnet, die von der ursprünglichen Luftmenge im Manometer abhängt. Um diese Constante ändern zu können, war das Capillarrohr *fg* angebracht. Das Ende *g* wurde vorsichtig abgebrochen (infolge der Capillarität des Rohres änderte sich dadurch das Volumen *w* nur um einen zu vernachlässigenden Betrag), das Ende *g* wurde durch das Rohr *h* mit dem Trockenapparat *i* verbunden, welcher von der anderen Seite mit der Atmosphäre communicirte, endlich der Hahn *k* mit einer Handluftpumpe in Verbindung gebracht.

Durch Zusammendrücken oder Ausdehnen der Luft in *kl* konnte man den Schenkel *de* mit Quecksilber füllen oder ihn davon freimachen (das Volumen des Schenkels *kl* ist grösser als dasjenige des Schenkels *cd*) und durch Wiederholung dieser Manipulation trockene Luft in das Manometer einführen; darauf wurde der Meniscus im linken Schenkel auf die erforderliche Höhe gebracht und das Ende *g* zugeschmolzen.

Bevor das Manometerrohr gebogen worden war, wurde ein Glashahn in *k* angeschmolzen und mittelst Quecksilberwägungen die einzelnen Theile des Rohres sorgfältig calibrirt. Zu einer vollen Druckbestimmung gehören folgende Elemente:

1. Bei geöffnetem Hahne *k*: a) der Barometerstand *b*,
b) die Höhendifferenz der beiden Quecksilberkuppen $\pm h_0$

(das Zeichen +, wenn das Quecksilber im linken Schenkel höher steht als im rechten), c) die Entfernung des Meniscus im linken Schenkel von einem Fixpunkt, woraus sich das anfängliche Luftvolumen (v_0) ergibt, d) die Temperatur der Umgebung, welche an dem Thermometer τ abgelesen (τ_0) wird.

2. Während des Versuches dieselben Grössen, b ausgenommen, d. h. v , h , τ .

Daraus ergibt sich p :

$$p = \frac{a + \tau_1}{a + \tau_0} \frac{v_0}{v_1} (b \mp h_0) \pm h_1, \text{ wo } a \text{ 273 bedeutet.}$$

Die Dimensionen des Apparates waren so gewählt, dass er Messungen zwischen 1 und 30 Atmosphären gestattete. Mittels dieses Manometers wurde das Federmanometer calibrirt, und in einigen Versuchen beschränkte man sich auf die Beobachtung nur dieses letzteren. Ausserdem diente dieses Federmanometer zur schnellen Orientirung während des Versuches.

Auf das Rohr L war ein Kork (S) aufgekittet und auf dem Kork ein aus Theilen bestehender Boden (V) angebracht, welcher zusammen mit dem Cylinder X ein Gefäss bildete, in welches Baumwolle gelegt oder Wasser gegossen werden konnte. Im Innern des Rohres N befand sich ein von einem Schutzrohr umgebenes Thermometer (T_g), das unten aus Kupfer, oben aus Glas angefertigt war. Das Schutzrohr war unten mit ein wenig Quecksilber zur besseren Leitung gefüllt. Zur Isolirung von den Wänden des Rohres war das Thermometer mit einem Korkcylinder umgeben, welcher weder das Thermometer, noch die Wände berührte und sich nicht direct auf die Platte c (Fig. 8), sondern auf eine Schicht Baumwolle stützte, die lose auf die Platte c aufgelegt war. Ein zweites Thermometer (T_a) befand sich in dem Gefässchen Y (Fig. 7), welches ein Ganzes mit der Fassung M bildete und ebenfalls mit Quecksilber gefüllt war, ein drittes endlich (T_b) tauchte in das Bad I .

Das Gas strömte noch, nachdem es den Hahn O verlassen hatte, durch die Gasuhr Z , mittelst welcher das Volumen des während einer Minute hindurchgegangenen Gases bestimmt

werden konnte. Von hier aus wurde das Gas ins Freie geleitet.

Das Thermometer K war in ganze Grade getheilt, das Thermometer τ in $\frac{1}{20}$ Grade, und die drei Thermometer T_g , T_a , T_b , welche von Müller in Bonn angefertigt waren, in $\frac{1}{50}$ Grade. Man konnte also bequem $0,002^\circ \text{C.}$ an ihnen ablesen. Die Theilung ging in allen von -1 bis $+1$ und von $+13$ bis $+26$. Diese Thermometer wurden sorgfältigst Grad für Grad in einem grossen Quecksilberbad verglichen und die Correction eines von ihnen gegen das Normalthermometer des Laboratoriums bestimmt. Die sich ergebenden Correctionen waren unbedeutend und für die ganze Scala fast dieselben. Indessen veränderten sie sich in gewissen Grenzen mit der Zeit, sodass der Vergleich der Thermometer öfters vorgenommen werden musste. Da die Capillaren eng waren, musste man sich überzeugen, ob der Stand des Quecksilberfadens nicht davon abhängig ist, wie er die Gleichgewichtslage — im Steigen oder im Sinken — erreicht. Mehrfache Proben haben jedoch in beiden Fällen identische Resultate ergeben.

§ 3. Ein Versuch umfasst folgende Manipulationen.

Das Manometer wird auf die oben besprochene Art mit der erforderlichen Menge trockener Luft gefüllt, die Temperatur des grossen Bades durch Zugiessen von Wasser von geeigneter Temperatur auf ca. 20°C. gebracht, der Barometerstand (b), die Differenz der Quecksilberniveaus im Luftmanometer (h_0), die Entfernung des Meniscus vom Fixpunkt im linken Schenkel (v_0), bestimmt und die Temperatur, welche die vier Thermometer τ , T_g , T_b , T_a zeigen, abgelesen. Nun werden die Hähne geöffnet.

Bei einer bestimmten Lage des Hahnes O wächst der Druck zwischen dem Hahn E und dem Pfropfen so lange, bis er dem atmosphärischen Drucke gleich wird, vermehrt um den Betrag der Widerstände des Pfropfens, des Hahnes, der Gasuhr und der übrigen Widerstände, die aber gegen die drei ersten zu vernachlässigen sind. Von diesen kann der eine, nämlich der des Hahnes O , beliebig gross gemacht werden (die anderen sind bei einer gegebenen Strömungs-

geschwindigkeit constant), sodass es für jede Lage des Hahnes *E* eine „correspondirende“ Lage des Hahnes *O* gibt, mit welcher man vor dem Pfropfen den gewünschten Druck (p_0) erzielt. Dann ist aber auch der Druck hinter dem Pfropfen (p_1) ein ganz bestimmter, und zwar kleiner, als p_0 um den Betrag des Widerstandes des Pfropfens. Dieser wächst mit dem Wachsen der Strömungsgeschwindigkeit. Infolgedessen ist es immer möglich, ausser einem im voraus bestimmten Drucke p_0 eine gegebene Druckdifferenz $p_0 - p_1$ zu erzielen, und zwar dadurch, dass man die Einstellungen der beiden Hähne *E* und *O* gleichzeitig so ändert, dass sie nicht aufhören für den Druck p_0 „correspondirend“ zu sein, und dabei die Strömungsgeschwindigkeit verkleinert oder vergrößert. So findet man für jeden Druck p_0 eine entsprechende Strömungsgeschwindigkeit, um die gewünschte Druckdifferenz $p_0 - p_1$ hervorzubringen.

Damit sind aber alle Bestimmungsstücke, die man in der Hand hat, gegeben. Um bei ungleichen anfänglichen Drucken gleiche Druckdifferenzen und gleichzeitig gleiche Mengen des in der Zeiteinheit durchfliessenden Gases zu haben, muss man die Beschaffenheit des Pfropfens ändern. In der Praxis ist eine solche Regulirung der Hähne *E* und *O*, dass sich beliebige, im voraus bestimmte Drucke und Druckdifferenzen herstellen, sehr leicht. Im Verlaufe einer Minute erreichten p_0 und p_1 einen stationären Werth, welchen sie bis zum Ende des Versuches beibehielten. Die einzige Bedingung dazu ist nur, dass die Strömungsgeschwindigkeit beständig bleibt. Da eine völlig exacte Erfüllung dieser Bedingung unmöglich ist, so erleiden p_0 und p_1 gewisse Schwankungen, und zwar die Differenz $p_0 - p_1$, auf die es hier ankommt, Schwankungen von im Maximum 5 mm, gewöhnlich aber weit weniger.

Solche Schwankungen haben keinen Einfluss auf das Resultat, weil sie sehr klein sind und sofort durch entgegengesetzte Aenderungen gedeckt werden. Vor uncompensirten Variationen des Druckes muss man sich hüten, weil mit ihnen beträchtliche äussere Arbeiten verbunden sind.

Wenn der gewünschte Druck und die gewünschte Druck-

differenz sich hergestellt hatten, notirte von Minute zu Minute folgende Elemente:

Ein Beobachter die Temperaturen, welche von T_a , T_g und T_b angezeigt wurden bei sorgfältigem Mischen des grossen Bades I und des kleinen X in den Fällen, wo dieses letztere mit Wasser gefüllt war;

Ein zweiter die Quecksilberhöhe im Luftmanometer in Bezug auf einen Fixpunkt (v_1), die Höhendifferenz der Quecksilbersäulen im Differentialmanometer ($H = 760 \text{ . } Ap$), die Temperatur des Thermometers τ und die Angaben der Gasuhr (n).

Ein dritter war ausschliesslich mit der Regulirung des Hahnes E beschäftigt.

Wenn das Thermometer T_g 7—10 Minuten dieselbe Temperatur unverändert angab, brach man dem Versuch ab.

Die Dauer eines Versuches betrug 20—30 Minuten.

Ein vollständiger Versuch schliesst demnach die Ermittelung folgender Grössen in sich ein:

$$b, h_0, \tau_0, v_0, T_g, T_b, T_a;$$

$$h, \tau, v, T_g, T_b, T_a, n \text{ und } H,$$

gemessen jede Minute während der Dauer des Versuches.

§ 4. Es wurden 53 definitive Versuche ausgeführt, welche in drei Reihen zerfallen.

In die erste Reihe gehören 30 Versuche, bei welchen der Druck p_0 von 2 bis 18 Atmosphären betragen hat. In dem Gefäss X befand sich Baumwolle. Der Pfropfen wurde zweimal gewechselt; bei dem einen hat man zwischen 2 und 9, bei dem anderen zwischen 5,5 und 18 Atmosphären gearbeitet, wobei die Quantität Gas, welche in der Minute durchströmt, von 13 bis 37, resp. von 18 bis 44 l sich änderte.

Bei der zweiten Reihe der Versuche hatte man in das Bad X Wasser gegossen, dessen Temperatur (durch Zugiessen von wärmerem oder kälterem Wasser) möglichst gleich der des Thermometers T_g gehalten wurde.

Diese Reihe zerfällt in drei Gruppen, deren Grenzen 2,08 bis 2,83; 8,7 bis 19,1 und 23,7 bis 25 Atmosphären betragen.

In diesen beiden Reihen war die Quantität Gas pro Minute in verschiedenen Versuchen verschieden, und die Druckdifferenz constant; in der dritten Reihe war umgekehrt die Strömungsgeschwindigkeit nahezu dieselbe in allen vier Versuchen, und der ursprüngliche Druck und die Druckdifferenz veränderlich.

In der Tab. I sind die Resultate dieser Versuche zusammengestellt. Als T_g , T_b und T_a ist die Endtemperatur angegeben; für p_0 (in Atmosphären) und $H = \Delta p \cdot 760$ (in Millimetern, also Δp in Atmosphären) — die Mittelwerthe für die Zeit, während welcher T_g constant war.

Tabelle I.

Reihe I.

Nr.	n	T_g	T_b	T_a	$H = \Delta p \cdot 760$	p_0	ΔT
4	13	18,680	19,840	19,080	798	2,07	1,160
5	13	19,170	20,390	19,450	798	2,08	1,220
2	14	19,840	20,030	20,260	800	2,18	1,190
1	14	19,650	20,820	20,050	799	2,21	1,170
3	14	18,900	20,140	19,250	801	2,39	1,240
6	19	19,200	20,460	19,490	798	3,07	1,260
7	27	19,295	20,545	19,780	803	5,15	1,250
8	27	19,760	21,000	19,280	801	5,30	1,270
13	30	20,180	21,430	20,730	799	6,08	1,250
14	31	20,220	21,470	20,700	798	7,18	1,250
9	32	18,840	20,110	19,310	800	7,53	1,270
11	34	19,700	20,935	20,325	801	8,30	1,235
12	34	19,700	20,970	20,300	800	8,42	1,270
10	37	19,275	20,560	19,720	802	9,06	1,285
28	18	19,080	20,300	19,470	799	5,48	1,220
26	19	19,480	20,630	20,280	800	5,97	1,150
29	21	19,770	21,020	20,190	798	7,00	1,250
22	25	19,640	20,890	20,060	800	8,73	1,250
15	25	17,780	19,025	18,380	797	9,48	1,245
24	28	19,610	20,855	20,280	798	10,25	1,245
21	30	18,940	20,240	19,490	799	11,5	1,300
16	33	18,390	19,700	19,000	797	13,4	1,310
18	36	20,410	21,710	20,960	800	14,1	1,300
27	34	19,010	20,370	19,340	801	14,3	1,360
19	39	20,600	21,930	21,280	801	15,9	1,330
30	39	19,840	21,230	20,260	800	16,4	1,390
17	41	19,280	20,640	19,930	798	17,1	1,360
20	43	18,100	19,495	18,750	801	17,8	1,395
25	42	19,720	21,110	22,420	801	17,9	1,390
23	44	18,105	19,550	18,555	801	18,1	1,445

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Reihe II.

Nr.	n	T_g	T_b	T_a	$H = \Delta p \cdot 760$	p_0	ΔT
33	25	19,325	20,605	$= T_g$	761	8,7	1,280
34	26	19,675	20,935		760	9,0	1,260
37	25	19,550	20,830		761	9,8	1,280
31	30	19,600	20,915		761	12,6	1,315
32	30	19,400	20,700		761	12,6	1,300
38	35	19,220	20,575		759	16,5	1,355
39	35	19,215	20,570		761	16,5	1,355
40	35	19,420	20,785		760	16,7	1,365
41	37	19,420	20,800		760	17,0	1,380
42	38	19,660	21,030		761	18,0	1,370
43	38	19,620	21,010		761	19,0	1,390
36	39	19,600	21,020		761	19,1	1,420
44	35	19,640	20,870		760	2,08	1,230
45	35	19,560	20,800		759	2,70	1,240
46	35	19,280	20,570		760	2,78	1,220
47	35	19,285	20,585		761	2,83	1,250
48	35	19,390	20,630		760	2,83	1,240
54	45	19,430	20,900		762	23,7	1,470
53	45	19,500	20,990		760	25,0	1,490

Reihe III.

49	30	19,280	20,920		1000	2,45	1,540
50	30	19,035	19,685		395	5,0	0,650
51	30	20,560	20,745		100	16,8	0,185
52	30	20,800	20,930		66	19,2	0,130

§ 5. An den Grössen ΔT ist eine Reihe von Correctionen anzubringen, da die Versuchsbedingungen den theoretischen nicht ganz entsprechen. Diese letzteren fordern, dass von dem Momente an, in welchem das Gas in den Pfropfen gelangt, kein Wärmeaustausch zwischen dem Gase und der Umgebung stattfindet, und ferner dass das Thermometer, welches die Temperatur des Gases angeben soll, nicht unter dem Einflusse fremder Wärmequellen sich befinde.

Besondere Controlversuche zeigten, dass diese Forderungen nicht exact erfüllt waren; dieselben gaben aber gleichzeitig die Mittel an die Hand, geeignete Correctionen anzubringen.

Diese Controlversuche wurden so ausgeführt, wie die eigentlichen Messungsreihen, nur wurde der Pfropfen fortgelassen. Es musste also, falls die Isolation des Thermometers T_g eine

vollkommene wäre, die von ihm angegebene Temperatur stets dieselbe sein, wie die des Thermometers T_b , unabhängig 1) von der Temperatur der Fassung (T_a), 2) von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases. Aus den 13 Versuchen, die unter diesen Bedingungen ausgeführt worden sind, lässt sich schliessen, dass der Einfluss beider Umstände auf das Thermometer T_g nicht verschwindet, und zwar ist:

1) die Differenz zwischen der scheinbaren (T_g) und wirklichen Temperatur (T_b) des Gases, solange sie auf kleine Werthe beschränkt bleibt, proportional der Differenz der Temperaturen $T_b - T_a$, also auch proportional der Differenz $T_a - T_g$ bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit.

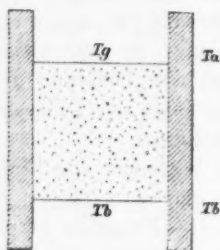
2) Diese Differenz wird mit dem Wachsen der Strömungsgeschwindigkeit kleiner, jedoch um so weniger, je grösser die Strömungsgeschwindigkeit ist. Folgende empirische Formel gibt die Versuche mit genügender Genauigkeit wieder:

$$T_g - T_b = 5 \frac{T_a - T_g}{n + 5},$$

wo n in Litern pro Minute ausgedrückt ist. Daraus ergibt sich noch ein wichtiges Resultat, und zwar, dass das Gas genau die Temperatur des Bades annimmt. Dies folgt sowohl aus den Versuchen, in welchen die Differenz der beiden Bäder verschwindend klein war, als auch indirect aus denjenigen, in welchen sie ziemlich bedeutende Werthe erreichte, da bei gleichen, aber entgegengesetzten Differenzen zwischen T_a und T_b gleichfalls gleiche und entgegengesetzte Unterschiede zwischen T_b und T_g oder T_a und T_g beobachtet wurden. Ausser der Correction $5(T_a - T_g)/(n + 5)$ müssen die Werthe von $\Delta T/\Delta p$ auf eine gemeinsame mittlere Temperatur, für welche 20°C. gewählt wurde, zurückgeführt werden. Dies wird nach Thomson ausgeführt, welcher zwischen 0° und 100° gearbeitet hat. Wenn man bedenkt, dass die Correction höchstens $0,013^\circ \text{C.}$ beträgt, gewöhnlich aber viel weniger, wird man wohl gegen dieses Verfahren keine Bedenken haben. Endlich werden diese Wärmetönungen auf eine constante Druckdifferenz von einer Atmosphäre zurückgeführt, d. h. durch $760/\Delta p$ multiplicirt. — Die auf diese Weise erhaltenen

Grössen von $\Delta T / \Delta p$ finden sich in der Tab. II; graphisch sind sie in der Fig. 9 aufgetragen.

Die zweite oben erwähnte Bedingung (die Adiabacität des Processes) kann direct nicht geprüft werden; dass sie jedoch nahezu erfüllt ist, kann man sich aus der Zusammenstellung von Versuchen überzeugen, welche bei demselben



Drucke, derselben Druckdifferenz und verschiedenen $T_g - T_a$ ausgeführt wurden. Von dieser Differenz muss der begangene Fehler abhängig sein. In der That bei $T_a - T_g = 0$ ist das Gefälle der Temperatur auf dem Elemente der Länge der Fassung ebenso gross, wie das Temperaturgefälle auf einem Elemente der Länge des Pfropfens. Infolge dessen begegnet das Gas auf

seinem Wege durch den Pfropfen nur Körpern von derselben Temperatur, und demnach nimmt es weder Wärme an, noch gibt es welche ab. Unterscheidet sich hingegen T_a von T_g um eine merkliche Grösse, so kommt ein Wärmeaustausch ins Spiel, und er wird desto grösser sein, je mehr die Differenz $T_a - T_g$ beträgt. Wenn man nun Versuche zusammenstellt, in welchen $T_a - T_g$ ungewöhnlich grosse Werthe (Nr. 11, 26, 25) oder ungewöhnlich kleine (Nr. 5, 6, 28, 30) erreicht hatte, so lässt sich keine Abhängigkeit zwischen der Grösse der Abkühlung (im Vergleiche mit der mittleren Abkühlung, welche dem gegebenen Drucke entspricht) und dem Werthe der entsprechenden Differenz $T_a - T_g$ bemerken. — Dieses ist auch a priori wahrscheinlich. In der That hat das Gas eine wenig von der Fassung verschiedene Temperatur und ist von ihr durch einen dicken Kautschukring getrennt; die Strömungsgeschwindigkeit ist bedeutend, und die Richtung des Stromes der Wand parallel.

In der zweiten Reihe wurde direct mittelst Wasser die Temperatur der Fassung gleich der Temperatur des Thermometers T_g erhalten. Infolge dessen verschwinden die Correctionen von selbst. Dies wurde durch Zugiessen kleiner Mengen Wasser erzielt, das nur sehr wenig kälter oder

wärmer als T_a war. Auf beständiges Mischen des kleinen Bades war besonderes Gewicht gelegt. Auch aus der Zusammenstellung der Resultate der zweiten Reihe mit denjenigen der ersten ersieht man sofort, dass der Process praktisch adiabatisch vor sich ging; der begangene Fehler war nämlich in der zweiten Reihe wegen der Gleichheit von T_a und T_g jedenfalls fast gänzlich vermieden, und doch stimmen die Resultate der beiden Reihen nicht schlechter überein, als Beobachtungen einer und derselben Reihe.

In der dritten Reihe war Δp veränderlich. Der Zweck dieser Versuche war, kleine Differenzen ΔT zu erhalten. Wenn eine Fehlerquelle übersehen geblieben wäre, so würde sie das Resultat in dieser Reihe weit mehr beeinflussen. Das Resultat ist ein befriedigendes.

Schliesslich ist noch eine mögliche Fehlerquelle zu erwähnen.

In der ersten Periode des Versuches, in welcher der Druck von einer Atmosphäre bis auf p_0 wächst, wird Wärme erzeugt, und zwar bei grossen p_0 beträchtliche Wärmequantitäten. Da der Pfropfen aus schlechten Wärmeleitern besteht und dazu möglichst gut von der Fassung isolirt ist, so könnte es leicht geschehen, dass eine anfängliche Erwärmung des Pfropfens und der Thermometer nicht ohne Einfluss auf das Resultat bleibt. Um sich zu überzeugen, ob dies der Fall war, wurden einige Versuche in der zweiten Reihe so ausgeführt, dass die Compression eine Stunde vor dem Versuche erfolgte, und auf diese Weise die Erwärmung beim Anfang des Versuchs gänzlich ausgeglichen war. Es ergab sich, dass dieser Umstand keinen Einfluss hat. Als Beispiel geben wir hier den vollen Gang der drei Thermometer während einiger Experimente in graphischer Form wieder. Die Linien mit dem Index (28) (Fig. 10) können als Typus der ersten Reihe betrachtet werden, die mit (34) als Typus der zweiten Reihe ohne Vorcompression, die mit (41) mit Vorcompression.

Endlich muss hervorgehoben werden, dass in manchen Versuchen die Gleichgewichtslage des Thermometers T_g im Steigen, in anderen im Sinken erreicht wurde. Mehrfache

Analysen des Gases, welches zu den Versuchen verwendet wurde, zeigten, dass es durch KOH unabsorbirbare Theile in so kleinem Maasse enthält, wie es kaum erwartet werden konnte. Als obere Grenze kann man wohl 0,07 Proc. angeben. Der Wassergehalt hat sich im Mittel auf 0,2 Proc. herausgestellt.

Die auf die oben erläuterte Weise corrigirten Werthe von $\Delta T/\Delta p$ sind in Tab. II mit den zugehörigen mittleren Drucken $p = (2p_0 + \Delta p)/2$ zusammengestellt und in Fig. 9 als Ordinaten aufgetragen, während die Abscissen den mittleren Drucken proportional sind.

Tabelle II.

Nr.	p	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	Nr.	p	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	Nr.	p	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$
4	1,52	1,20	14	6,65	1,26	19	15,4	1,35
5	1,53	1,23	9	7,00	1,26	30	15,9	1,37
44	1,55	1,23	11	7,77	1,25	38	16,0	1,35
2	1,65	1,24	12	7,89	1,28	39	16,0	1,35
1	1,68	1,21	22	8,20	1,26	40	16,2	1,36
3	1,86	1,25	33	8,20	1,28	41	16,5	1,38
45	2,20	1,24	34	8,50	1,26	17	16,6	1,36
46	2,25	1,23	10	8,53	1,27	20	17,3	1,39
47	2,30	1,25	15	8,95	1,27	25	17,4	1,39
48	2,30	1,24	37	9,30	1,28	42	17,5	1,37
6	2,54	1,26	24	9,72	1,28	23	17,6	1,41
7	4,62	1,26	21	11,0	1,31	43	18,5	1,39
8	4,77	1,25	31	12,1	1,31	36	18,6	1,42
28	4,95	1,24	32	12,1	1,31	54	23,2	1,47
26	5,44	1,25	16	12,9	1,32	53	24,5	1,49
13	5,55	1,27	18	13,6	1,31			
29	6,47	1,27	27	13,8	1,33			

Aus den mitgetheilten Zahlen ist der nächste Schluss der, dass die Abkühlung, die die Kohlensäure erleidet, in dem Thomson'schen Ausdehnungsprocess bei einer gegebenen Druckdifferenz von dem absoluten Werthe des mittleren Druckes nicht unabhängig ist, sondern mit wachsendem Drucke zunimmt. Dieser Zuwachs kann in erster Annäherung dem Drucke proportional gesetzt werden, sodass die Gleichung entsteht:

$$(1) \quad \frac{\Delta T}{\Delta p} = 1,18 + 0,0126 p,$$

wo ΔT in Graden Celsius, $(p = 2p_0 + \Delta p)/2$ in Atmosphären ausgedrückt sind.

Bei dem Thomson'schen Ausdehnungsprocess nimmt das Gas weder Wärme auf, noch gibt es welche ab. Da also die Summe der Aenderungen der inneren Energie und der geleisteten äusseren Arbeit gleich Null sein muss, so gestaltet sich die Gleichung des Processes nach einer bekannten thermodynamischen Formel¹⁾ folgendermassen:

$$(2) \quad 0 = c_v dt + \left(t \left(\frac{dp}{dt} \right)_v - p \right) dv + d(pv).$$

Nun können alle denkbaren Zustandsgleichungen in der Form gegeben werden:

$$(3) \quad p = \frac{Rt}{v - b} - f(v, t).$$

Wenn man diese Formel mit derjenigen zusammenstellt, welche die Anwendung des Satzes vom Virial in unserem Fall liefert²⁾, so ersieht man leicht, dass die Grösse der Function $f(v, t)$ den Werth des Druckes f (per Flächeneinheit) angibt, der von der Molecularwirkung herrührt. Die übrigen Bezeichnungen sind die allgemein gebräuchlichen. Aus (3) wird erhalten:

$$t \left(\frac{dp}{dt} \right)_v - p = f(v, t) - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v,$$

wodurch (2) in:

$$(4) \quad 0 = c_v dt + \left(f - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v \right) dv + d(pv)$$

übergeht.

Hätte man diese Gleichung in den Grenzen T_g und T_b , v_0 und v_1 integrirt, so könnte man einen Mittelwerth des Ausdruckes $f - t(df/dt)_v$ ausrechnen, der sich auf das mittlere Volumen und die mittlere Temperatur beziehen würde, wozu die Beobachtungen von Regnault, Amagat oder Andrews über das Verhalten der Kohlensäure dem Boyle'schen Gesetze gegenüber herangezogen werden müssten. Bequemer und auch genauer ist es, anstatt einzelne Versuchsdaten zu

1) Vgl. Clausius, Mech. Wärmetheorie. 2. Aufl. 1. p. 234.

2) Vgl. Van der Waals, Continuität u. s. w. p. 13. 56.

Hülfe zu nehmen, eine Interpolationsformel, die die Compressibilität der Kohlensäure gut wiedergibt, in die Formel einzuführen. In den engen Grenzen der Temperatur, um die es sich hierbei handelt, ist die van der Waals'sche Gleichung völlig ausreichend. Um Missverständnissen vorzubeugen, soll ausdrücklich hervorgehoben werden, dass dabei von dieser Gleichung nur als einer reinen Interpolationsformel Gebrauch gemacht wird, indem sie dazu dient, eine leichtere und schärfere Berechnung zu ermöglichen; über die Natur der Function f wird damit keineswegs eine Hypothese gemacht.

Schreibt man die Gleichung (4):

$$(5) \quad f - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v = - \left(c_v \frac{dt}{dp} + v \right) \frac{dp}{dv} - p,$$

so ist nur der Differentialquotient dp/dv aus der van der Waals'schen Formel $p = Rt/(v-b) - a/v^2$ zu entnehmen.

Eine Differentiation gibt:

$$\frac{dp}{dv} = \frac{R}{v-b} \cdot \frac{dt}{dv} - \frac{Rt}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3},$$

wo anstatt $dt/dv \dots dt/dp \cdot dp/dv$ geschrieben werden darf und daher:

$$(6) \quad \frac{dp}{dv} = - \frac{\frac{Rt}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}}{1 - \frac{R}{v-b} \frac{dt}{dp}}.$$

Indem man diesen Ausdruck in die Formel (5) einsetzt und einige Reductionen vornimmt, erhält man die Formel:

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} & \left(f - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v \right) v^2 \\ &= \frac{\frac{dt}{dp} \left\{ (c_v + R) \left(Rt \left(\frac{v}{v-b} \right)^2 - \frac{2a}{v} \right) + R \frac{a}{v} \frac{v-2b}{v-b} \right\} + a - Rt b \left(\frac{v}{v-b} \right)^2}{1 - R \frac{1}{v-b} \frac{dt}{dp}}, \end{aligned} \right.$$

welche wir in einer gleich zu besprechenden Weise benutzen wollen, um die linke Seite zu berechnen. Es sei nur in- zwischen bemerkt, dass die Formel sich bei der Anwendung des Boyle'schen anstatt des van der Waals'schen Gesetzes auf:

$$\left(f - t \left(\frac{df}{dt}\right)_v\right) v^2 = \frac{\frac{dt}{dp}(c_v + R) R t}{1 - \frac{R}{v} \frac{dt}{dp}}$$

reducirt. Diese Formel liefert Werthe, welche um 25% (bei kleinen Drucken) bis 45% (bei grossen Drucken) vermindert werden müssen, um mit denjenigen zu stimmen, zu welchen die Gleichung (7) führt, also quantitativ ändert sie, wie zu erwarten war, die Resultate. Nichtsdestoweniger ist daraus zu ersehen, dass in der Zuhülfenahme der van der Waals'schen Formel keineswegs eine „petitio principii“ lag.

Wenn man auf Grund der beschriebenen Versuche dt/dp als Function von v darstellen und in die Gleichung (7) einsetzen würde, so wäre man zu einem Ausdrucke für die Grösse $f - t(df/dt)_v$ gelangt, der nur v und Constante enthielte. Indessen wäre dieser Ausdruck eine sehr complicirte empirische Formel, die zwar der Grösse nach den Werth von $f - t(df/dt)_v$ richtig angeben würde, jedoch über die tatsächliche Form der Function f nichts aussagen würde. Deshalb wollen wir die Grösse $f - t(df/dt)_v$ für jeden experimentell gefundenen Werth von dp/dt einzeln ausrechnen und erst dann die erhaltenen Zahlen miteinander vergleichen.

Von den in der Formel (7) vorkommenden Constanten sind die Grössen R , a und b die van der Waals'schen Constanten:

$$R = 0,003\,686; \quad a = 0,00874; \quad b = 0,0023.$$

Der Werth von v wird aus der Gleichung $p + a/v^2 = RT/(v-b)$ für jedesmalige $p = \bar{p}$ ausgerechnet und die Temperatur gleich 293 gesetzt. Die spezifische Wärme c_v , welche eigentlich nur bei atmosphärischem Drucke experimentell bestimmt ist, wird als unabhängig vom Drucke angenommen, was sicherlich nur angenähert gilt. Jedoch würde die eventuelle Correction, welche aus diesem Grunde anzubringen wäre, wahrscheinlich ohne wichtigen Einfluss auf das Ergebniss der Rechnung bleiben, da nach den Regnault'schen Beobachtungen¹⁾ sogar die spezifische Wärme bei constantem Drucke c_p , welche von

1) Regnault, Rel. des exp. 2. p. 224—226.

dem Drucke in stärkerer Weise als c_v abhängen muss, in den Grenzen von 1—37 Atmosphären sich als constant erweist. Was Zahlenwerthe betrifft, so wurde das Verhältniss der specifischen Wärmen für Kohlensäure in sorgfältiger Weise von Röntgen¹⁾, Wüllner²⁾, P. A. Müller³⁾ bestimmt. Aus einer Angabe von Kundt⁴⁾ lässt sich dasselbe ebenfalls berechnen. Die Resultate waren: 1,3052 (R.); 1,311 bei 0° (W.); 1,282 bei 100° (W.); 1,265 (M.); 1,3027 (K.). Müller's Werth ausgenommen ist das Uebereinstimmen vortrefflich zu nennen. Dennoch können diese Werthe nicht ganz richtig sein. In den Berechnungsformeln, die in diesen Untersuchungen gedient haben, wird nämlich durchgehend der Differentialquotient $(dp/dv)_t$, welcher in allen ähnlichen Untersuchungen in Betracht kommt, aus dem ideellen Gesetze $p v = R t$ berechnet, und dies führt in dem Falle der Kohlensäure und anderer Gasarten, wie NH_3 , SO_2 u. s. w. zu beträchtlichen Fehlern. Dem wirklichen Sachverhalt kommt man jedenfalls näher, wenn man eine empirische Formel zur Berechnung von $(dp/dv)_t$ benutzt. Eine solche Rechnung habe ich durchgeführt und gefunden, dass die betreffende Correction für CO_2 1,7% ausmacht, während Wüllner z. B., ohne diese Correction anzubringen, den Werth von c_p/c_v genau auf 0,001% angibt. Für c_p/c_v bei 20° habe ich deshalb den Werth 1,3224 angenommen; für c_p folgt aus den Beobachtungen von E. Wiedemann und dessen Formel für die Abhängigkeit zwischen c_p und t der Werth 1,2003 für 20° C. Daraus ergibt sich $c_v = 0,1515$ Calorien. Als Einheit der Masse ist die Masse eines Cubikmeters CO_2 bei 0° und 760 mm gewählt; der Druck ist in Atmosphären ausgedrückt. Daher wird $c_v = 0,1515 \cdot 1,293 \cdot 1,5197 \cdot 424 / 10332,6 = 0,0124$ mechanische Einheiten.

Mittelst dieser Werthe der Constanten ist nach Formel (7) die Grösse $(f - t(df/dt)_v)v^2$ für jeden einzelnen Versuch ausgerechnet und in die Tabelle III. gebracht.

1) Röntgen, Pogg. Ann. 148. p. 606. 1873.

2) Wüllner, Wied. Ann. 4. p. 321. 1878.

3) P. A. Müller, Wied. Ann. 18. p. 94. 1883.

4) Kundt, Pogg. Ann. 135. p. 337. 1868.

Tabelle III.

\bar{p}	$\left(f - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v \right) v^2$	\bar{p}	$\left(f - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v \right) v^2$	\bar{p}	$\left(f - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v \right) v^2$	\bar{p}	$\left(f - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v \right) v^2$
1,52	0,0141	4,95	0,0144	9,30	0,0146	16,5	0,0152
1,53	0,0147	5,44	0,0146	9,72	0,0145	16,6	0,0149
1,55	0,0147	5,55	0,0149	11,0	0,0148	17,3	0,0151
1,65	0,0148	6,47	0,0148	12,1	0,0148	17,4	0,0152
1,68	0,0143	6,65	0,0146	12,1	0,0147	17,5	0,0149
1,86	0,0150	7,00	0,0145	12,9	0,0147	17,6	0,0155
2,20	0,0148	7,77	0,0143	13,6	0,0145	18,5	0,0151
2,25	0,0146	7,89	0,0147	13,8	0,0148	18,6	0,0155
2,30	0,0149	8,20	0,0144	15,4	0,0149	23,2	0,0156
2,30	0,0148	8,20	0,0147	15,9	0,0151	24,5	0,0158
2,54	0,0151	8,50	0,0143	16,0	0,0149		
4,62	0,0148	8,53	0,0145	16,0	0,0149		
4,77	0,0146	8,95	0,0144	16,2	0,0151		

§ 3. Beachtet man, dass in den Werthen von v Variationen vorliegen, die die Grösse v^2 in dem Verhältnisse von 1—700 ändern, so wird man die Werthe von $(f - t(df/dt)_v)v^2$ als constant annehmen dürfen; sollte z. B. $(f - t(df/dt)_v)$ nicht dem Quadrate, sondern der ersten oder dritten Potenz von v umgekehrt proportional ausfallen, so müsste die Abkühlung bei den höchsten Drucken 20 mal grösser, resp. kleiner als in der Wirklichkeit gewesen sein. Ein schwaches Ansteigen des Productes mit dem Drucke bei den grössten Drucken lässt sich zwar nicht leugnen, jedoch ist dieses Wachsen einerseits zu gering, andererseits sind die experimentellen Schwierigkeiten zu gross und die Art der Berechnung nicht streng genug, als dass ein allzugrosses Gewicht darauf gelegt werden könnte. Sieht man davon ab, so kann man den Ausdruck $f - t(df/dt)_v$ als umgekehrt proportional dem Quadrate des Volumens ansehen, d. h. schreiben:

$$f - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v = \frac{c}{v^2},$$

oder da vor der Hand c als von der Temperatur abhängig anzusehen ist:

$$f - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v = \frac{\psi(t)}{v^2}.$$

Die Integration dieser Gleichung gibt:

$$(I) \quad f = -\frac{1}{v^2} t \int \frac{\psi(t)}{t^2} dt, \quad \text{oder:} \quad f = \frac{F(t)}{v^2} + t\varphi(v).$$

Die Form der Function f , welche van der Waals, Clausius¹⁾ und andere²⁾ gewählt haben, genügen der Gl. (I) (die von Clausius, wenn die kleine Grösse β in dem Ausdrücke $f = a/(t(v + \beta)^2)$ gleich Null gesetzt wird). In beiden Fällen ist $q(v)$ gleich Null zu setzen.

Jedenfalls scheint die umgekehrte Proportionalität zu dem Quadrate des Volumens allein am nächsten der Wahrheit zu kommen.

In Betreff der Function $F(t)$, welche bei Clausius $1/t$ ist und bei van der Waals 1, können diese Versuche zwischen den Formeln der beiden Forscher nicht entscheiden, da die Temperatur möglicherweise aus der Function $F(t)$ herausfallen könnte; alsdann wäre $df/dt = 0$, und man wäre auf das van der Waals'sche Gesetz zurückgeführt. Um die Function $F(t)$ zu bestimmen, müsste man die beschriebenen Versuche bei mehreren Temperaturen wiederholen. Dies lag freilich im Plane meiner Untersuchung; wollte man jedoch die Thomson'sche Abkühlung in analoger Weise, wie bei Zimmertemperatur, auch bei höheren messen, so würde man auf so grosse experimentelle Schwierigkeiten stossen, dass irgendwie sichere Resultate nicht zu erhalten wären.

Was endlich die Zahlenwerthe betrifft, so müsste der Proportionalitätsfactor a um etwa 66 Proc. grösser angenommen werden, als von dem holländischen Physiker geschehen. Aus der Clausius'schen Formel ergibt sich der Werth von $c = v^2(f - t(df/dt))$ für 20° etwa 0,014, also ziemlich nahe dem experimentell gefundenen.

Wenn nun die verallgemeinerte van der Waals'sche Formel $f = F(t)/v^2$ sich durch das Experiment bewährt, so entsteht die Frage, wie müssen die molecularen Kräfte beschaffen sein, damit der moleculare Druck umgekehrt proportional dem Quadrate des Volumens sich ändere.

Bei van der Waals' Ableitung des Gesetzes wird angenommen, dass man bei der Berechnung der Anziehung, die ein Gas auf seine Oberflächenschicht ausübt, nur die

1) Clausius, Wied. Ann. 9. p. 348. 1880.

2) Vgl. Roth, Wied. Ann. 11. p. 1. 1880.

allernächsten Gasschichten in Betracht zu ziehen braucht; alsdann fällt die Frage nach der Abhängigkeit der Molecularkräfte von der Entfernung ganz aus der Ueberlegung weg, und wird der Moleculardruck dem Quadrate der Dichte der wirkenden Gasschichten proportional gefunden. Nun ist aber eine völlig andere Auffassung möglich, und zwar könnte die moleculare Anziehung von der Entfernung in endlichem Maasse abhängig sein. Auf eine jede Gasschicht würden dann alle anderen nicht im gleichem, jedoch im vergleichbarem Maasse wirken, und die Form der Function $f = F(t)/v^2$ wäre direct durch die Form der Function bestimmt, welche die Abhängigkeit der Anziehung der Molecüle von ihrer Entfernung regelt.

Von den Begründern der Theorie wurde vorläufig das Verhalten der Molecüle demjenigen vollkommen elastischer Kugeln gleich gesetzt. Sie betrachteten jedoch diese Ansicht als eine erste Annäherung, die am einfachsten, jedoch nicht am wahrscheinlichsten ist. „Die wirkliche gegenseitige Einwirkung der Molecüle“, sagt Clausius¹⁾, „ist wahrscheinlich von dem Verhalten harter elastischer Kugeln sehr verschieden.“ So wie man die Molecüle als complicirte, aus besonderen Atomen zusammengesetzte Systeme auffasst, und Erscheinungen bekannt sind, in den Molecularkräfte zu Tage treten, dürfte man die Hypothese elastischer Kugeln fallen lassen, insofern man darin eine physikalische Vorstellung und nicht ein analytisches Hülfsmittel darin erblickt. Eine zweite Hypothese, nach welcher die Molecüle sich im umgekehrten Verhältnisse der fünften Potenz ihrer gegenseitigen Entfernung abstossen sollen, hat bekanntlich Maxwell eine Zeit lang für richtig gehalten. Indessen hat der berühmte englische Forscher diese Voraussetzung kaum als die eines Naturgesetzes selbst angesehen, vielmehr nur als eine Fiction, die auf mathematisch interessante Betrachtungen führt.

Ein Ausbau der kinetischen Theorie „auf anziehende Kräfte allein“ wurde vor kurzem von Boltzmann²⁾ angebahnt,

1) Clausius, Wied. Ann. 10. p. 92. 1880.

2) Boltzmann, Wied. Ann. 24. p. 421. 1885.

wenigstens wurde daselbst auf die Möglichkeit einer solchen Lösung des Problems hingewiesen. Von derartigen Hypothesen darf man weiteren Fortschritt erwarten, jedenfalls wird man von ihnen mit Recht verlangen können, dass sie von dem van der Waals'schen Gesetze ($F(t)/v^2$) Rechenschaft geben.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg.

**X. Bemerkungen zur Abhandlung
des Hrn. Rob. v. Helmholtz¹⁾: „die Aenderungen
des Gefrierpunktes etc.“; von Franz Koláček.**

Hr. R. v. Helmholtz behandelt im Märzhefte dieses Jahres die Frage nach dem Zusammenhange der Dampfspannungen über Eis und Wasser bei gleicher Temperatur, ein Problem, das ich vollständig allgemein im Octoberhefte 1886 dieser Annalen gelöst habe. Die von Hrn. R. v. Helmholtz gegebene Formel ist bloß das erste Glied der Reihe, in welche man meine allgemein gültige Formel nach Einsetzen der Wasserconstanten entwickeln kann. Es ist nämlich²⁾:

$$\log \frac{p_e}{p_w} = 4,503 \log \frac{273-t}{t} + 1,869 \frac{t}{273} \\ = -t \cdot 0,00965 (1 + t \cdot 0,000531 \dots),$$

während Hr. R. v. Helmholtz findet:

$$\log \frac{p_e}{p_w} = -t \cdot 0,0096.$$

Auf einzelne Bemerkungen des Hrn. R. v. Helmholtz über meine³⁾ vor fünf Jahren veröffentlichte Theorie des Gefrierpunktes von Salzlösungen hätte ich Folgendes zu erwidern.

Das Gesetz der Gleichheit der Dampfspannungen über

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **30**, p. 401. 1887.

2) Koláček, Wied. Ann. **29**, p. 349. 1886.

3) Koláček, Wied. Ann. **15**, p. 38. 1882.

Eis (p_e) und Salzlösung (p) bei der Gefriertemperatur habe ich nicht vermuthungsweise ausgesprochen, wie Hr. R. v. Helmholtz meint, sondern als Schluss hingestellt. Meine diesbezügliche Aeusserung lautet nämlich: „Die stabile Coexistenz von festem Eis und der Salzlösung bei der Erstarrungstemperatur führt zu dem Schlusse, dass der Gefrierpunkt einer Salzlösung derjenige Punkt ist, wo Eis und Lösung dieselbe Dampfspannkraft besitzen.“ Die damals weggelassenen, indess auf der Hand liegenden Zwischenglieder des Schlusses können doch offenbar nichts anderes besagen, als, dass bei Verschiedenheit beider Dampfspannungen entweder die Menge des Eises zunehmen und der Wassergehalt der Lösung abnehmen müsste, oder umgekehrt. Stets würde dies eine Verletzung der Prämisse bedeuten, dass stabile Coexistenz von Eis und Lösung, also Gefrierpunkte überhaupt möglich sind. Die Prämisse selbst ist eine namentlich durch Rüdorff's Arbeiten feststehende Thatsache. Hr. R. v. Helmholtz bemerkt ferner, ich hätte mir den mathematischen Ausdruck des Gesetzes dadurch erschwert, dass ich die Spannung des überkühlten Wassers nicht in Betracht zog.

Dies hat darin seinen Grund, dass in der von mir gegebenen Gefrierpunktsdefinition nichts vorliegt, was darauf hinweisen würde, davon abgesehen, dass man erst gegenwärtig mit Sicherheit von der verschiedenen Dampfspannung des Eises und Wassers sprechen kann, während man dies vor fünf Jahren nicht thun konnte. Um dem unter dem Gefrierpunkte des reinen Wassers unsicheren, jedoch in der Wüllner'schen Formel bei höheren Temperaturen vorkommenden p_w auszuweichen, beschloss ich, die Dampfcurve der Salzlösungen theoretisch zu verlängern, und habe dies soweit durchgeführt, dass man für jede Concentration die Lage des Gefrierpunktes angeben kann, wenn Daten über specifische Wärmen des Dampfes, resp. der Salzlösungen in ihrer Abhängigkeit von Concentration und Temperatur, sowie eine empirische Formel für die Eisdampfcurve vorliegen. Weil mir die zugehörigen empirischen Daten nicht zur Hand waren, und dieselben, wie ich gegenwärtig sagen darf, in wünschens-

werther Vollständigkeit überhaupt noch nicht vorliegen, so specialisirte ich die Formel für den Fall kleiner, theoretisch gesprochen unendlich kleiner Concentrationen, und erst hier benutzte ich Kirchhoff's bekannte Relation zur Darstellung der Eisdampfcurve.

Hr. R. v. Helmholtz verlängert, mitunter ohne Rücksicht darauf, dass die von Hrn. Tammann¹⁾ gegebenen Werthe $\mu = (p_w - p)/p_w$ deutlich ausgesprochene Maxima und Minima zeigen, die μ -Curve nach einem nicht allgemein richtigen Verfahren und kommt infolgedessen zu grossen, selbst 69% betragenden Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung. Da hierbei Verdünnungswärmen ins Spiel kommen, so mögen dieselben auch in die früher von mir abgeleiteten Formeln eingeführt werden.

Es mögen T , T_1 zwei beliebige Temperaturen, λ , λ_1 , l , l_1 zugehörige, auf die Gewichtseinheit des Dampfes bezogene Verdampfungswärmen der Salzlösung und des reinen Wassers bedeuten.

Es sei ferner:

$$c = \frac{1}{T - T_1} \int_{T_1}^T c dT$$

die mittlere spezifische Wärme der Salzlösung, C jene des Dampfes bei constantem Volum in gleichem Sinne, c_0 die des Wassers, s die Salz-, w die Wassermenge; dann ergibt der von mir gegebene Kreisprocess²⁾:

$$\lambda = \lambda_1 + (T_1 - T) \left[\frac{\partial}{\partial w} (cs + cw) - C \right].$$

Setzt man: $s = 0$, $\frac{dc}{dw} = 0$, $c = c_0$, so folgt:

$$l = l_1 + (T_1 - T) [c_0 - C]$$

und durch Elimination des C :

$$\lambda - l = \lambda_1 - l_1 + (T_1 - T) \left[\frac{d}{dw} (cs + cw) - c_0 \right].$$

Der Dampf befolge bei der Temperatur T das Mariotte'sche Gesetz, sodass $p v = p_w v_w = R T$, wo $p v$, $p_w v_w$ Druck

1) Tammann, Wied. Ann. **24**. p. 523. 1885.

2) Koláček, Wied. Ann. **15**. p. 40. 1882.

und spezifisches Volumen des über der Lösung, resp. Wassers vorhandenen Dampfes bedeuten.

Die Clapeyron'sche Relation gibt:

$$\lambda = ATv \frac{dp}{dT}; \quad l = Av_w \frac{\partial p_w}{\partial T} T \text{ und damit:}$$

$$RAT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p}{p_w} = \lambda_1 - l_1 + (T_1 - T) \left[\frac{d}{dw} (cs + cw) - c_0 \right];$$

$\lambda_1 - l_1$ können wir ebenfalls durch die Dampfcurve ausdrücken, wollen es aber, sowie auch den zweiten Summanden, auf Lösungs-, resp. Verdünnungswärmen zurückführen.

$(\lambda_1 - l_1) dw$ bedeutet die Wärmemenge, die gewonnen wird, wenn die Lösung von s Salz und w Wasser mit dw Wasser verdünnt wird. Wir definiren $(\lambda_1 - l_1)/s = V$ als relative Verdünnungswärme.

Sie hängt mit Lösungswärmen so zusammen:

Es werde s Salz in $(w - dw)$ Wasser mit Wärmearaufwand $sL_1(s, w - dw)$ gelöst und die Lösung unter Wärmegewinn $(\lambda_1 - l_1) dw$ mit dw Wasser verdünnt. Andererseits werde s in w Wasser mit Aufwand $sL_1(s, w)$ direct gelöst. Hieraus:

$$sL_1(s, w - dw) - (\lambda_1 - l_1) dw = sL_1(s, w)$$

oder:
$$\frac{\lambda_1 - l_1}{s} = V = - \frac{dL}{dw}.$$

Die relativen Verdünnungswärmen sind somit negative Differentialquotienten von Lösungswärmen oder positive Differentialquotienten der Thomsen'schen Verdünnungswärmen, wenn beide auf die Gewichtseinheit des Salzes bezogen sind.

Sind ferner sL , sL_1 Lösungswärmen für s Salz in w Wasser bei T , resp. T_1 , so ergibt die von Person gefundene, aus dem ersten Hauptsatz von selbst fließende Relation die Gleichung:

$$sL + (T_1 - T)c(s + w) = (c_s \cdot s + c_0 w)(T_1 - T) + L_1 s.$$

Darin ist c_s die spezifische Wärme des festen Salzes. Durch Differentiation nach „ w “ folgt:

$$(T_1 - T) \left[\frac{\partial}{\partial w} (cs + cw) - c_0 \right] = s \left(\frac{\partial L_1}{\partial w} - \frac{\partial L}{\partial w} \right).$$

Damit: $RA T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p}{p_w} = -s \frac{\partial L_1}{\partial w} + s \frac{dL_1}{\partial w} - s \frac{\partial L}{\partial w}$ oder:

$$(1) \quad \left| \log \frac{p_w}{p} \right|_T = \left| \log \frac{p_w}{p} \right|_{T_1} + \frac{s}{RA} \int_{T_1}^T V \cdot \frac{dT}{T^2}; \quad V = -\frac{dL}{\partial w}.$$

Insofern die Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes auf wenig überhitzte Dämpfe gestattet ist, darf diese Formel als strenger Ausdruck der Dampfcurve über Salzlösungen angesehen werden. Für sehr kleine s ergibt sich $\log p_w/p$ oder $(p_w - p)/p_w$ von T unabhängig, wie Hr. Wüllner gefunden hat. Ohne genaue Kenntniss des V lässt sich kein einfaches Gesetz aufstellen, und ist die Wüllner'sche Relation noch immer der beste, allerdings nicht genau gültige empirische Ausdruck für die Spannkkräfte über Salzlösungen. Aus (1) folgt:

Für $\partial L/\partial w = 0 = V$ hat $\log p_w/p$ Maxima, Minima oder wird stationär. Dasselbst ist die relative Verdünnungswärme Null¹⁾; $\log p_w/p$ wächst, wo die relative Verdünnungswärme negativ ist, nimmt ab, wo sie positiv ist.

Lässt man $T = 273 - t$ die Gefriertemperatur bedeuten, so wird nach der von mir gegebenen Gefrierpunktsdefinition p gleich p_e . Somit folgt, wenn man setzt:

$$\begin{aligned} \log \frac{p_e}{p_w} &= 4,503 \log \frac{273-t}{t} + 1,869 \frac{t}{273} \\ &= -t \cdot 0,00965 (1 + t \cdot 0,000531 \dots) \end{aligned}$$

das Gefrierpunktsgesetz:

$$(2) \quad 0,00965 t (1 + t \cdot 0,000531) = \log \frac{p_w}{p} \Big|_{T_1} + \frac{s}{RA} \int_{T_1}^T \frac{dT}{T^2} V.$$

Die Temperatur T_1 ist arbiträr wählbar. Für $T = T_1$ ergibt sich die sehr einfache Formel:

$$0,00965 t (1 + t \cdot 0,000531) = \log \frac{p_w}{p} \Big|_T,$$

bringt aber wenig Nutzen, weil man den Verlauf von $\log p_w/p$ unter Null noch nicht kennt, und deshalb aufs Gerathewohl extrapoliren muss.

Will man aus den Tammann'schen²⁾ oder Wüllner'schen

1) Vgl. Kirchhoff, Pogg. Ann. 103. p. 200. 1858.

2) Tammann, Wied. Ann. 24. p. 523. 1884.

Spannkraftstabellen die Gefrierpunkte genau berechnen, so müssen Daten über relative Verdünnungswärmen und ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur vorliegen. Thomsen hat bei etwa 18° C. Verdünnungswärmen gemessen, die jedoch, weil sie Integrale relativer Verdünnungswärmen sind, für unsere Zwecke nur insofern verwerthet werden können, als sie den Gang der Curve $\log(p_w/p)$ bei niedrigeren Temperaturen angeben. Um ohne Kenntniss der Grösse V den wahrscheinlichsten Werth des Gefrierpunktes aus den Spannkraftstabellen zu gewinnen, muss man sich die Frage vorlegen, bei welcher Temperatur T_1 das Weglassen des Gliedes:

$$\frac{s}{AK} \int_T^{T_1} \frac{dT}{T^2} V$$

den kleinsten procentischen Fehler bedingt. Nennt man dieses Glied:

$$y, \quad \log \frac{p_w}{p} \Big|_{T_1} = x, \quad t(1 + 0,000531 t) \text{ kurz } t,$$

so hat, wenn $t = x + y = x(1 + y/x)$ besteht, $(y/x)^2$ oder $(y/(t - y))^2$ ein Minimum zu sein.

$$\text{Dies fordert: } \frac{dy}{dT_1} = 0 \text{ und } y \frac{\partial^2 y}{\partial T_1^2} < 0.$$

Aus $x = t - y$ folgt, dass dort, wo $dy/\partial T_1 = 0$ ist, gleichfalls $dx/\partial T_1 = 0$ ist.

Die zu benutzenden Temperaturen haben also die Eigenschaft, dass in ihnen die Curve $\log p_w/p$ Minima oder Maxima besitzt.

Ist y positiv, d. h. ist der Werth $x = \log p_w/p$ bei höheren Temperaturen kleiner als beim Gefrierpunkte der Salzlösung, so muss, weil $d^2x/\partial T_1^2 = -\partial^2 y/\partial T_1^2$ ist, und $y(\partial^2 y/\partial T_1^2) < 0$ sein soll, $\partial^2 x/\partial T_1^2 < 0$ sein. Es müssen also Maxima benutzt werden, und zwar in Anbetracht der Formel für den procentischen Fehler $(y/(t - y))^2$ die kleinsten Maxima von $\log p_w/p$. Dies tritt bei jenen Salzen ein, die in niedrigen Temperaturen positive Verdünnungswärmen besitzen, so bei Chlorcalcium, Bromnatrium, Kupfersulfat, Zinksulfat, Chlorbarium.

Ist die Verdünnungswärme in niedrigeren Temperaturen negativ, wächst also $\log p_w/p$, wenn man zu höheren Temperaturen aufsteigt, wird also y negativ, so hat man aus ähnlichen Gründen die kleinsten Minima zu wählen.

Die Richtigkeit dieser Berechnung setzt allerdings voraus, dass in diesen Minimis die Curve $\log p_w/p$ nicht unter ihren Werth beim Gefrierpunkte sinkt, und ähnlich, wenn Maxima benutzt werden. Die in dieser Weise berechneten Gefrierpunkte sind somit nur dann als die wahrscheinlichsten zu betrachten, wenn in diesem Falle die Differenz zwischen beobachteten und berechneten Gefrierpunkten negativ wird und ähnlich im anderen Falle positiv; werden sie positiv, so ist dies ein Beweis dafür, dass die Curve $\log p_w/p$ bei ihrem kleinsten Minimum unter den Werth des Gefrierpunktes gesunken ist. Dann wäre das zweitnächste Minimum zu benutzen. Doch gehe ich darauf nicht weiter ein, nachdem leicht eingewendet werden könnte, dass man in dieser Weise die Minima so lange zu suchen hätte, bis man das richtigste findet, was aber nur bei Kenntniss des richtigen Gefrierpunktes möglich ist. Deshalb stelle ich die Werthe der Gefrierpunkte, wie sie die **kleinsten** Maxima und Minima ergeben haben, nur einfach zusammen. Die Minima und Maxima las ich aus den Spannkraftstabellen so ab, wie sie dort stehen, ohne Kritik zu üben, ob manche von ihnen es nur durch Beobachtungsfehler sein könnten.

Die im Kopfe der Tabelle I vorkommende Grösse μ , von Tammann relative Spannkraftserniedrigung benannt, ist definiert durch $\mu = (p_w - p)/p_w \cdot 1000/s$, wobei s die Gewichtstheile Salz auf $w = 100$ Theile Wasser bedeuten. So folgt:

$$\log \frac{p_w}{p} = \frac{\mu s}{1000} \left(1 + \frac{\mu s}{2000} \right),$$

und die relative Gefrierpunktserniedrigung, auf $s = 10$ bezogen, folgt aus:

$$t = \frac{\mu}{1 + 0,000531\mu} \left(1 + \frac{\mu s}{2000} \right) \cdot 1,045.$$

Tabelle I.

Salz	Kleinste Min. oder Max. von μ	Ber. (Koláček)	Beob. Rüdorff	Beob.-Ber. (Kol.)	Beob.-Ber. (v. Helmh.)
Chlorkalium	4,32	4,61 $s=13,82$	4,46 $s=12$	-3% [corrig. 0%]	0%
Jodkalium	1,92	2,14 $s=66,61$	2,11 $s=58,15$	-2%	30%
Bromkalium	2,84	3,08 $s=35,40$	2,90 $s=31,1$	-6%	-8%
Kalinitrat	2,50	2,68 $s=12,68$	2,42 $s=12$	-9% [corrig. 0%]	-1%
Chroms. Kali ($V < 0?$)	1,85	1,97 $s=25,35$	1,90 $s=24$	-4%	-21%
Chrom. Kali ($V < 0?$)	2,05	2,23 $s=48,9$	2,00 $s=50$	$-11,5\%$	-35%
Chlornatrium	6,17	6,79 $s=21,94$	6,40 $s=20$	-6% corrig. -3%	0%
„	5,81	6,33 $s=14,28$	6,10 $s=14,78$	$-3,7\%$ [corrig. 0%]	$+3\%$
Bromnatrium $V > 0$	3,73	4,11 $s=31,93$	3,80 $s=26,31$	$+8\%$	-4%
„	3,21	3,44 $s=18,24$	3,54 $s=12,0$	-3%	7%
Schwefels. Natron	2,11	2,24 $s=13,31$	2,50 $s=12,22$	$+10\%$	12%
„	2,20	2,34 $s=20,22$	2,25 $s=20$	-4%	40%
Salpeters. Natron	3,30	3,61 $s=15,20$	3,45 $s=16$	-4% [corrig. $+7\%$]	20%
„	3,23	3,58 $s=52,47$	3,07 $s=40$	$-14,5\%$ [corrig. 0%]	-3%
Chlorammonium	5,78	6,48 $s=28,32$	6,50 $s=12$	0	$+9\%$
Schwefels. Ammon.	2,83	2,48 $s=13,93$	2,63 $s=30$	$+6\%$	$+4\%$
Rhodankalium	2,91	3,12 $s=20,48$	3,25 $s=20$	$+4\%$	—
Chlorstrontium	1,77	1,91 $s=44,72$	2,04 $s=44$	$+7\%$	—
$\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $V > 0$	2,21	2,40 $s=39,71$	2,31 $s=45,05$	-9%	-40%
$\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $V > 0$	1,93	2,04 $s=17,24$	2,26 $s=17,20$	$+11\%$	-69%

Salz	Kleinste Min. oder Max. von μ	Ber. (Koláček)	Beob. Rüdorf	Beob.-Ber. (Kol.)	Beob.-Ber. (v. Helmh.)
$\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ $V > 0$	0,69	0,732 $s=51,2$	0,78 Coppet $s=50$	+6,4% ₀	-33% ₀
Schwefels. Kali ($V > 0$?)	1,61	1,70 $s=11,68$	2,06 $s=8$	+17% ₀	-19% ₀
Jodnatrium	1,93	2,05 $s=13,22$	2,42 (interp.)	+15% ₀	-39% ₀
"	2,54	2,76 $s=49,37$	2,70	-2% ₀	0% ₀
Chlorbarium $V > 0$	1,97	2,14 $s=39,10$	2,23 $s=38$	+4% ₀	1% ₀
"	1,73	1,83 $s=13,27$	1,88 $s=14$	+8% ₀	+49% ₀

Für einige der Salze, wie Natriumnitrat, Kalinitrat, Chlorkalium und Chlornatrium, hat Hr. Winkelmann¹⁾ die Lösungswärmen bei 0 und 50° C. als Function der Concentration durch empirische Formeln dargestellt. So gut nun auch diese Formeln die beobachteten Werthe der Lösungswärmen wiedergeben, so ungenau können sie werden, wenn man aus ihnen durch Differentiation die Verdünnungswärmen berechnet. Die mit Hülfe derselben berechneten Werthe $dL/\partial w$ weichen von denen, die man durch Interpolation der direct beobachteten Werthe findet, oftmals um 10 bis 20 Proc. ab. Immerhin habe ich sie benutzen können, da sie ohne dies nur in einem Correctionsgliede vorkommen. Extrapolationen aus $dL/\partial w_{t=50}$ und $dL/\partial w_{t=0}$ habe ich vermieden und das Integral:

$$\int_T^{T_1} \frac{dL}{dw} \frac{dT}{T^2} \text{ nur für das Intervall } 0 \dots 50^\circ \text{ C. benutzt.}$$

$$\text{Dabei setzte ich: } \int_{273}^{273+50} \frac{dL}{dw} \frac{dT}{T^2} \text{ einfach mit } \frac{dL}{dw_{(25)}} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{323} \right) \text{ gleich.}$$

Damit ergibt sich Tab. II.

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 149. p. 1. 1873.

Tabelle II.

Salz	s	$\frac{dT}{\partial w_{t=0}}$	$\frac{\partial L}{\partial w_{t=30}}$	$\frac{\partial L}{\partial w_{(25)}}$	Beob. t [Rüd.]	Corr.	Ber. [Kol.]	$\frac{\%}{\text{Fehler}}$
Natriumnitrat	15,20	0,111 ¹⁾	0,046	0,078	3,45	0,413	3,20	+7 $\frac{\%}{0}$
"	52,47	0,128	0,064	0,096	3,07	0,51	3,07	0 $\frac{\%}{0}$
Chlornatrium	14,78	0,089	0,010	0,05	6,10	0,26	6,07	0 $\frac{\%}{0}$
"	21,94	0,111	0,015	0,053	6,40	0,27	6,52	-2 $\frac{\%}{0}$
Kalinitrat	12,68	0,099	0,05	0,052	2,42	0,27	2,41	0 $\frac{\%}{0}$
Chlorkal.	$s=13,82$	0,047	0,013	0,030	4,46	0,17	4,44	0 $\frac{\%}{0}$

Beim Anblick beider Tabellen wird man das Gefrierpunktsgesetz als mit grosser Wahrscheinlichkeit bestätigt bezeichnen können. Die grössten Differenzen zeigen schwefelsaures Kali, Jodnatrium ($s=13,2$), chromsaures Kali, schwefelsaures Natron und Chlorcalcium.

Betrachtet man aber die Spannkraftcurven dieser Lösungen, so wird man über den geringen Grad der Uebereinstimmung sich nicht zu wundern brauchen. Ich verweise deswegen nur auf einige derselben.

Jodnatrium (Diff. +18 Proc.) zeigt, wenn man μ als Ordinate und p_w als Abscisse auf Millimeterpapier aufträgt, folgendes Verhalten: Die Curve fällt convex gegen die p_w -Axe, lehnt sich an dieselbe von $p_w = 300$ mm asymptotisch an, wird also nahezu stationär mit $\mu = 2,08$. Dagegen ist nach Thomsen V_{18} negativ, sodass μ bei 18° C. steigt. Es existirt also hinter 18° ein Maximum von μ , und man kann gar nicht vermuthen, wie die Curve gegen den Gefrierpunkt zu läuft. Um so weniger ist es erlaubt, von den stationären Werthen des $\mu=2,08$ die Curve über den Kopf des Maximums hinaus zu verlängern.

Am nächsten liegt es, eine Symmetrie der Curve um den Kopf des Maximums anzunehmen; dann dürfte die Curve bei der Gefriertemperatur auf $\mu = 2,08$ zurückkommen. In dieser Weise ergibt sich:

$$t = 2,23 \text{ ber.}, \quad t = 2,48 \text{ (Rüdd.)}, \quad t = 3,44 \text{ (R. v. H.)}.$$

1) Der durch directe Interpolation gefundene Werth ist um 16 Proc. kleiner. Hiermit wäre $dL/\partial w_{25}$ 0,05 statt 0,078, und die Correctur 0,26, das berechnete $t = 3,19$. Aehnlich für Natriumnitrat $s = 52,47$. Umgekehrt bei Kaliumnitrat. Alle oberen Werthe sind indess nach der empirischen Formel Winkelmann's berechnet und nicht interpolirt.

Chlorcalcium; $V_{18} > 0$. Die Curve fällt bei $t=18^\circ \text{C.}$, während sie innerhalb des von Tammann gemessenen Gebietes bis zu einem Maximum ansteigt; von da ab wird sie convex gegen die p_w -Axe verlaufen, nahezu stationär mit $\mu=1,92$, ($s=17,24$) und $\mu=2,21$ ($s=39,71$). Es folgt hieraus, dass in ziemlich ausgedehnten Gebieten positive und negative Verdünnungswärmen vorkommen, wodurch sich der Werth des $\int_T^{T_1} V \cdot (dT/T^2)$ bedeutend reducirt. Verlegt man T_1 in jene Temperaturen, wo die μ stationär werden, so muss man aus dem Umstande, dass die Curve gegen den Gefrierpunkt zu steigt, nur schliessen, dass μ beim Gefrierpunkte grösser ist als 1,92, resp. 2,21. Hieraus findet man:

$$s = 17,24, \quad t > 2,04, \quad 2,26 \text{ (Rüd.)}, \quad 3,83 \text{ (R. v. H.)},$$

$$s = 39,71, \quad t > 2,32, \quad 2,39 \text{ (Rüd.)}, \quad 3,22 \text{ (R. v. H.)}.$$

Brünn, den 24. März 1887.

**XI. Bemerkungen zu der Mittheilung
von F. Neesen „Akustische Beobachtungen“¹⁾;
von V. Dvořák.**

(Hierzu Taf. IV Fig. 11–13.)

I. „Ueber die Ursache der Rippenbildung bei den Staubfiguren von Kundt.“ Neesen verkürzt den erregenden Glasstab in der Kundt'schen Röhre immer mehr und findet, dass der Rippenabstand mit der Wellenlänge nicht proportional abnimmt, was als Beweis gegen die Bourget'sche Theorie der Rippenbildung dienen soll. Diese Schlussfolgerung beruht auf der Voraussetzung, dass lange und kurze Stäbe gleich grosse Schwingungsamplituden besitzen, während doch lange Stäbe grössere Excursionen machen, selbst wenn die tönenden Stäbe immer in derselben Weise gestrichen werden, ebenso wie tiefe Stimmgabeln im allgemeinen grössere Excursionen machen wie hohe. Es werden daher längere

1) F. Neesen, Wied. Ann. 30. p. 432. 1887.

Stäbe schon der grösseren Amplitude wegen breitere Rippenabstände geben.¹⁾

II. „Ueber eine eigenthümliche Strömungserscheinung bei Schallschwingungen, über die sogenannte akustische Anziehung und über das Schallradiometer.“ In diesem Abschnitt sucht Neesen eine neue Theorie der akustischen Bewegungserscheinungen herzuleiten.

Zuerst stellt Neesen über die von mir schon mehrfach untersuchten Luftströme (bei kleiner runder Oeffnung in einer ebenen Platte) neuerdings Versuche an. Nun ist aber bekannt, dass die Länge eines cylindrischen, an einer Seite geschlossenen, auf der anderen theilweise gedeckten Resonators kleiner ist, als eine Viertelwellenlänge des erregenden Tones; nebstdem ist es selbstverständlich, dass in einem Resonator stärkere Luftschwingungen auftreten, als in einem Nichtresonator; diese Thatfachen erklären das Ergebniss der Versuche Neesen's vollständig; dass auch nebstdem die Grösse der kreisförmigen Oeffnung in der Platte, womit das eine Ende des Resonators bedeckt war, auf die Stärke des Luftstromes von Einfluss ist, folgt schon aus meinen früheren Versuchen, und habe ich aus eben diesem Grunde überall den Oeffnungsdurchmesser genau angegeben.

Zur Erklärung der akustischen Anziehung greift Neesen auf die schon längst verlassene Analogie mit

1) Die Ursache der Rippenbildung dürfte wohl einfach sein; in jeder mit Wasser gefüllten Schüssel, wo sich auf dem Boden Staub und dergl. abgesetzt hat, bilden sich die Rippen sofort, nachdem das Wasser durch einen Anstoss der Schüssel in Schwingungen geräth. Auch in freier Luft entstehen durch Knallgasexplosionen oder electriche Funken Rippen. Nach meiner Ansicht wird der Staub, dort wo er lockerer ist und nicht so fest aufliegt, durch die Bewegung des schwingenden Mittels mitgenommen und so an die compacteren, in Ruhe gebliebenen Partien des Staubes geworfen, wo er sich verfangt und hängen bleibt. (Siehe darüber meine Mittheilung „Ueber die Entstehungsweise der Kundt'schen Staubfiguren“ Pogg. Ann. 151. p. 634. 1874). Das Aufrichten der Rippen habe ich durch eine Stauung des schwingenden Mediums an beiden Seiten der Rippe zu erklären gesucht. Die in Kundt'schen Röhren zuweilen an den Knoten auftretende Ringfigur ist ebenfalls in der eben erwähnten Mittheilung erklärt.

dem Versuche von Clement und Desormes zurück; dieser Versuch gelingt bekanntlich nur mit zwei parallelen, in geringer Entfernung befindlichen Platten, während der Schall auch kleine Kügelchen, Fäden, selbst einen dünnen Kohlen-säurestrom anzieht. Uebrigens existirt der Luftstrom, auf welchem Neesen seine Erklärung gründet, in den meisten Fällen, z. B. beim Resonanzkasten einer Stimmgabel gar nicht¹⁾, und gibt dort, wo er auftritt, keine Anziehung, sondern nimmt einfach die in denselben gebrachten Körper mit sich. Neesen hat ja demzufolge die Stärke des Luftstromes durch den Ausschlag einer Papierscheibe gemessen, welche nicht angezogen, sondern fortgeblasen wurde.

Die Erklärung des Schallradiometers²⁾ gibt Neesen wörtlich, wie folgt: „Diese sich drehenden Kreuze sind nichts anderes, wie kleine Robinson'sche Anemometer, deren Drehungssinn bekanntlich von der Richtung des Windes unabhängig ist. Bringt man daher ein solches Anemometer in eine schwingende Luftsäule, so muss dasselbe sich, vorausgesetzt, dass es empfindlich genug ist, fortwährend drehen, da es ja durch die aufeinander folgenden Bewegungen der Luft immer in gleichem Sinne bewegt wird. Dieselbe Erklärung trifft bei den Dvořák'schen Radiometern zu. Es ist gewiss auf den ersten Blick befremdlich, dass die in äusserst rascher Folge wiederkehrenden entgegengesetzten Bewegungen in einer schwingenden Luftsäule ein solches Anemometer in continuirliche Drehung versetzen sollen. Doch wüsste ich keinen Einwand gegen die vorgebrachte Erklärung.“

Dazu will ich nur soviel bemerken, dass sich ein Robinson'sches Anemometer, in eine schwingende Luftsäule gebracht, nicht dreht, wenn es auch noch so empfindlich ist. (Es pendelt vor dem Resonanzkasten einer Stimmgabel zufolge der akustischen Anziehung wie eine Magnethnadel um eine bestimmte Gleichgewichtslage.)

1) Es wird zwar eine Kerze vor dem Resonanzkasten zufolge der starken akustischen Abstoßung der erhitzten Flammengase ausgelöscht, aber ein nicht erhitzter Rauchstreifen, der vor dem Kasten aufsteigt, zeigt keinen Luftstrom an. Nur in nächster Nähe der Ränder der Kastenöffnung wirbelt der Rauch auf.

2) Siehe darüber meine Mittheilung in den Wien. Ber. 84. p. 702. 1881.

Bei dem von Neesen erwähnten Versuch über die Umkehrung der Rotationsrichtung eines Kreuzes mit vier conischen Papptrichtern fehlt jede nähere Angabe; ebenso bei dem Versuch betreffs der Rotation einer Papierscheibe in einer schwingenden Luftsäule¹⁾, sodass mir eine Wiederholung dieser Versuche nicht möglich war.

Zum Schlusse noch eine Bemerkung. Ich habe theoretisch bewiesen²⁾, dass bei endlicher Amplitude in einem Schwingungsknoten ein kleiner Ueberdruck bestehen muss, und dieser Ueberdruck wurde mittelst eines kleinen Manometers beobachtet. Neesen konnte keinen solchen Ueberdruck constatiren. Ich machte schon früher darauf aufmerksam, dass die im Manometerrohre enthaltene Luft eine Störung herbeiführen könnte, führte auch als Beleg dafür einen Versuch an und rieth, die Manometerrohre so eng zu machen, dass die Luftschwingungen in ihr durch Reibung aufgezehrt würden.³⁾

Neesen's Bemerkung hat mich veranlasst, diesen Versuch in eine einwurfsfreie Form zu bringen: Man nehme einen cylindrischen (oder kugelförmigen) Resonator (Fig. 11), verbinde ihn durch einen starkwandigen dünnen Kautschukschlauch mit einer schiefgestellten dünnen Glasröhre und giesse etwas Wasser hinein. Bringt man oberhalb *c* den Resonanzkasten einer starktönenden (am besten electricisch erregten) Stimmgabel an (mit der Oeffnung nach unten zugekehrt), so zeigt sich ein kleiner Ueberdruck im Resonator. Verstimmt man den Resonator durch eine verschiebbare

1) Neesen gibt seine Versuchsobjecte in eine bloß 4 cm weite Glasröhre, in welcher durch eine Stimmgabel (von beiläufig 90 Schwingungen) stehende Wellen erregt werden. Dieses ist eine Complication der Versuchsbedingungen, indem in einer solchen Röhre ausser besonderen akustischen Anziehungs- und Abstossungserscheinungen noch Luftströme entstehen können. (Näheres in meiner Mittheilung Pogg. Ann. 157. p. 42. 1876.) Ob Neesen auch seine Drehkreuze in diese Röhre brachte, ist aus der Mittheilung nicht ersichtlich. Nebstdem haben diese Drehkreuze mit meinem Schallradiometer nichts gemein.

2) Siehe die schon erwähnte Mittheilung in Pogg. Ann. 157. p. 42. 1876.

3) Ebendasselbst.

Pappröhre, so verschwindet dieser Ueberdruck; derselbe rührt also nicht etwa von Luftströmen her, die von aussen in den Resonator eindringen könnten. Oder man nehme das in Fig. 12 dargestellte Manometer, bringe *c* vor die Oeffnung des Stimmgabelkastens und mache durch Neigen der Glasröhre die Länge der Luftsäule *ac* fast gleich einer Viertelwellenlänge des erregenden Tones, so zeigt sich sofort ein Ueberdruck. (Die Schwingungszahl der Stimmgabel war gleich 392, der Röhrendurchmesser war bei Fig. 12 3 bis 4 mm.¹⁾ Nach diesem Versuche kann man die Wirkung eines kleinen gewöhnlichen Manometers, das man z. B. mit einer Kundt'schen Röhre in Verbindung bringt, beurtheilen: Bei *a* bildet sich in der Luftsäule *ac* des Manometers ein Knoten, welcher daselbst einen Ueberdruck ergibt; zugleich wirkt auf das Manometer der bei *c* vorhandene Druck; in der Kundt'schen Röhre können nebstdem die starken in ihr vorhandenen Luftströmungen das Resultat wesentlich beeinflussen, was näher zu untersuchen ich bisher nicht in der Lage war.

Agram, 26. März 1887.

XII. Ueber das Molecül des krystallisirten Benzols; von A. Schrauf.

Die bekannte Arbeit von Thomsen²⁾ über die Atomgruppierung von *C*, *H* im Molecül des Benzols veranlasst mich, eine denselben Gegenstand betreffende Studie zu veröffentlichen. Doch bemerke ich ausdrücklich, dass ich nur versuchte, die Constitution des krystallisirten, nicht aber jene des flüssigen Benzols zu ermitteln.

1) Dieser Ueberdruck muss natürlich eine Abstossung des Resonators in der Richtung seiner Axe ergeben. Die Mach'sche, auf dem Flächenprincip beruhende Erklärung ist damit nicht im Widerspruche. Mach hat auch die von mir beobachtete Abstossung einer beiderseits offenen cylindrischen Resonanzröhre nach seinem Principe erklärt. (Siehe die neueste Auflage des Müller-Pouillet'schen Lehrbuches von Pfaundler, 1. Theil. p. 874. 1886.)

2) J. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19. p. 2944. 1886.

J. Thomsen schlägt für C_6H_6 eine Atomgruppierung vor, nach welcher die Kohlenstoffatome in die Eckpunkte des Octaëders¹⁾ zu liegen kämen. Um dies zu versinnlichen, kann man aus typographischen Gründen statt des Octaëders bloß die positiven Halbaxen zeichnen, weshalb dann statt C_6H_6 nur C_3H_3 zu berücksichtigen ist. Es gelten nämlich auf den negativen — nicht gezeichneten — Halbaxen dieselben Verhältnisse. Man erhält dadurch das einfache Schema 1. Von der Frage, ob diese Anordnung allen chemischen Forderungen genügt, ob sie im Stande ist, Kekulé's Benzolring zu ersetzen, ist hier abzusehen. Hier ist bloß auf die morphologische Bedeutung dieses Schema 1 zu achten. Dieses Schema stellt nun jedenfalls einen Körper dar, der nach allen Seiten des Raumes gleich ist und daher isotrop, tesserall oder flüssig sein muss. Beim Festwerden und Krystallisiren könnte aus „solchen“ Moleculen, selbst durch die willkürlichste Art der Agglomerirung zahlloser Einzelpartikeln, höchstens ein tesseraler Körper mit willkürlicher Begrenzung, aber nie ein doppelbrechender Körper entstehen. Dies ist unmittelbar klar, denn sonst müsste auch ein prismatisch geschliffenes Glasstück dem prismatischen Krystallsystem angehören. In keiner Weise genügt das Schema 1 der That-
sache, dass Groth²⁾ die Krystalle von Benzol als doppelbrechend, trimetrisch mit den Coordinatenwerthen:

$$a_i = 0,891 : 1 : 0,799$$

bestimmte. Diese Messungen verlangen eine innere Ungleichheit der Halbaxen, während im Schema 1 deren morphotro-
pischer Werth gleich ist. Beim Uebergang des Benzols aus dem flüssigen in den krystallisirten Aggregatzustand muss also im Atomhaufen eine axiale Differenzirung eintreten. Die einfachste und verständlichste Hypothese in Bezug auf die Veränderung des Schema 1 wäre wohl diejenige, welche die Verschiebung eines H -Atoms von einer Axe auf die

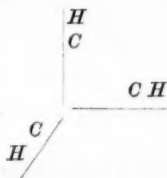


Fig. 1.

1) J. Thomsen, l. c. Fig. 3. p. 2947.

2) Groth, Pogg. Ann. 141. p. 33. 1870.

zweite verlangt. Eine solche Verschiebung kann im Raume eintreten, ohne dass durch sie die frühere Art der gegenseitigen chemischen Verbindung der einzelnen Atome geändert würde. Die Frage nach den einfachen oder doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome ist deshalb hier nicht zu

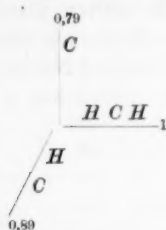


Fig. 2.

erörtern. Dieser in den letzten Zeilen entwickelten Hypothese entspricht das Schema 2. Ein Beweis für deren Zulässigkeit kann geliefert werden. Das Schema 2 führt nämlich genau zu dem von Groth angegebenen Axenverhältniss, wenn man bekannte und schon früher bewiesene Hülfsätze zur Rechnung benutzt.

Dem Leser dieser Annalen dürfte es nicht unbekannt sein, dass ich seit 1867 bestrebt bin, die Dimensionen der Krystalle aus den morphologisch-volumetrischen Werthen der in Verbindungen axial gelagerten Grundstoffe abzuleiten.¹⁾ In den neueren Arbeiten²⁾ dieser Richtung hat der Autor auch die axiale Wirkung von Kohlenstoff und Wasserstoff, d. h. die Atometer von C und H, festzustellen gesucht, sowie auch gezeigt³⁾, dass die morphotropische Wirksamkeit der Atometer in einer gewissen Abhängigkeit zu den Aequivalentgewichten stehe. Diese Untersuchungen führten — unabhängig von der hier ins Auge gefassten Substanz — zu den Atometern für:

$$C = 3333, \quad H = \text{Submultiplum von } 3410.$$

In den Santoninverbindungen entsprach das Submultiplum für H genau dem Aequivalentverhältnisse, daher auch hier vor allem der Werth des Atometers von $H = \frac{1}{12}(3410)$ zu setzen wäre. Die Einführung dieser Zahl liefert bereits ein Axenverhältniss $a_i = 0,9:1:0,8$, welches den Groth'schen Bestimmungen sehr nahe steht. Letztere werden aber voll-

1) Schrauf, Pogg. Ann. 130. p. 434. 1867.

2) Schrauf, Zeitschr. f. Krystallogr. 9. p. 276. 1884; Beibl. 9. p. 89. 1885.

3) Schrauf, Jahrb. f. Min. 1. p. 234. 1886; Beibl. 10. p. 607. 1886.

kommen genau dargestellt durch die Annahme, dass der formgebenden Wirksamkeit des Wasserstoffatoms hier die Zahl:

$$H^a = \frac{1}{3}(3410) = 426$$

entspreche. Dies besagt: die morphotropische Kraft, mit welcher in unserer Verbindung H wirksam auftritt, ist doppelt so stark als jene, welche in der Santoningruppe von H ausgeübt wird.

Aus diesen Prämissen erhält man folgende Resultate (vgl. Schema 2):

	X	Y	Z
beob. a_i	= 0,891	: 1	: 0,799
Atometer von	$C + H^a$	$C + 2H^a$	C
"	= 3759	: 4185	: 3333
berechn. a_i	= 0,898	: 1	: 0,796

Die Winkel von Pinakoid zu Prisma und Doma sind:

beob.	41° 42'	38° 38'
berechn.	41 56	38 32

Die Uebereinstimmung der beobachteten und der berechneten Zahlenwerthe ist eine vollkommene. Sie beweist, dass die oben entwickelte Hypothese über die Constitution des krystallisirten Benzols eine Berechtigung hat. Ich muss jedoch hervorheben, dass diese Structur bloß für die krystallisirte Modification gelten kann und keineswegs die bekannte Structurformel des flüssigen Benzols ersetzen soll. Ebenso wenig beabsichtige ich, durch diese Notiz in die von Baeyer, Ladenburg, Thomsen, Lothar Meyer und anderen geführte Discussion über die Gruppierung oder Bindung der Kohlenstoffatome in Kekulé's Benzolring einzutreten.

Min. Mus. Univ. Wien, 31. März 1887.

XIII. Nachtrag zu der Abhandlung über sehr schnelle electrische Schwingungen; von H. Hertz.

Bei einer mündlichen Besprechung der p. 448 dieses Heftes beschriebenen Versuche im April dieses Jahres machte mich Hr. v. Bezold aufmerksam auf eine Arbeit mit verwandtem Gegenstand, welche von ihm im Jahre 1870 unter

dem Titel: „Untersuchungen über die electriche Entladung“ in diesen Annalen veröffentlicht worden ist.¹⁾ Dieselbe war mir entgangen, da ich sie in der Literatur in Verbindung mit electricen Schwingungen nicht erwähnt fand. Thatsächlich aber steht ein Theil jener Arbeit mit einem Theile der gegenwärtigen in engem Zusammenhange. Ausgehend von der Beobachtung der Staubfiguren in verzweigten Leitungen gelangt Hr. v. Bezold bei etwas anderer Versuchsanordnung zur Beobachtung derselben Erscheinungen, welche den Ausgangspunkt der gegenwärtigen Untersuchungen bildeten und als einleitende Versuche oben beschrieben sind, und er deutet diese Erscheinungen bereits als die Aeusserungen electricer Schwingungen in den kurzen Drahtleitungen. Sowohl in Bezug auf die Beobachtungen, als auch in Bezug auf die Deutung derselben findet sich erfreuliche Uebereinstimmung zwischen der gegenwärtigen und jener so viel älteren Arbeit.

XIV. *Berichtigung von W. Voigt.*

In meinem letzten Artikel „Ueber die Einwände von Hrn. R. T. Glazebrook“ etc. ist im vorletzten Satz ein sinnentstellender Druckfehler stehen geblieben. Der Satz muss lauten:

Er übersieht dabei, dass das Princip der Energie gar nicht auf solche Formen führt, sondern neben den aus den oben erörterten Gründen fortgelassenen Formen:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} \quad \text{auf} \quad \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t \partial x^2},$$

und ferner auch, dass jene Werthe, die nach Rayleigh unmöglich werden, von mir in zahlreichen Fällen berechnet und immer reell gefunden sind.“

1) von Bezold, Pogg. Ann. **140**. p. 541. 1870.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXI.

I. Ueber das Kathodengefälle bei der Glimmentladung; von E. Warburg.

(Hierzu Taf. V Fig. 1—5.)

§ 1. Zu den im Nachstehenden beschriebenen Versuchen über die Glimmentladung benutzte ich nach dem Vorgange von H. Hertz¹⁾ einen Planté'schen Accumulator von 1000 Elementen, im allgemeinen in der Anordnung von Hertz. Die Batterie des letzteren wurde nach 3—4 Wochen schadhafte und ging in 4—5 Monaten zu Grunde. Es ist nicht schwer, indem man sich die Erfahrungen von Hertz zu Nutze macht, den Apparat dauerhaft zu construiren. Meine Batterie fungirt jetzt $2\frac{1}{4}$ Jahr, ohne dass eine Reparatur nöthig gewesen wäre. Erst wenn der Accumulator längere Zeit in Gebrauch war, tritt seine eigentliche Leistungsfähigkeit recht hervor, indem er sich, wie bekannt, mit der Zeit mehr und mehr verbessert. Bei Hertz war die Ladung nach 12—14 Stunden zerstört; meine Batterie kann in ihrem jetzigen Zustand, einmal durch 10 Bunsen geladen, 8—10 Tage hindurch zu Versuchen über die Glimmentladung benutzt werden. Die vergrösserte Capacität des Apparates bedingt eine längere Zeit für die Ladung bis zur Sättigung, ungefähr 3 Stunden.

Die electromotorische Kraft der 2 Jahre alten Batterie ergab sich am Quadrantelectrometer (§ 4—5), als nach der Ladung:

0	1	3	7	11 Tage
zu 1900	1770	1700	1600	1500 Volt;

bei dieser Versuchsreihe lieferte die Batterie keinen Strom.

1) H. Hertz, Wied. Ann. 19. p. 783. 1883.

Durch den Stromschluss nimmt die electromotorische Kraft ab, um so beträchtlicher, je längere Zeit seit der Ladung verflossen ist; nach Oeffnen des Stromes stellt sich die Kraft langsam wieder her.

Um daher den praktischen Werth der Batterie zu prüfen, musste die electromotorische Kraft bei geschlossenem Strome gemessen werden, und zwar für eine Stromstärke, wie sie bei den Versuchen über die Glimmentladung gewöhnlich vorkam. Zu dem Ende beobachtete ich am Galvanometer die Stromintensitäten i und i' , welche die Batterie lieferte, wenn in den Schliessungskreis einmal ein electrolytischer Widerstand von passender Grösse (§ 3), das andere mal ausserdem ein Gasrohr aufgenommen war, dessen Electroden die Potentialdifferenz e zeigten. Man hat dann, wenn die electromotorische Kraft der Batterie E innerhalb der hier vorkommenden Grenzen der Stromintensität von dieser unabhängig gesetzt wird¹⁾:

$$E = e \cdot \frac{i/i'}{i/i' - 1}.$$

So ergab sich bei einem Versuch E 14 Stunden nach Ladung zu 1740, 6 Tage nach Ladung zu 1170 Volt, wobei die Batterie zu Versuchen gebraucht worden war und 8 Stunden hindurch einen Strom von ungefähr 1100 Mikroampère geliefert hatte.

Der innere Widerstand der Batterie wächst nach der Ladung fortwährend an, bleibt aber beim Gebrauch doch stets so klein, dass bei den Versuchen noch ein Widerstand von $\frac{1}{2}$ — 1 Million S.-E. in den Stromkreis aufgenommen wurde.

Bei einer vielgliedrigen Batterie aus gewöhnlichen Elementen dürfte die Erneuerung der Zinke ziemlich umständlich sein; der Accumulator hat in dieser Beziehung einen grossen praktischen Vortheil: die positiven Bleistreifen sind noch gut erhalten, auf $\frac{2}{3}$ der Dicke bis jetzt unverändert.

1) Diese Voraussetzung wird einigermaßen gerechtfertigt dadurch, dass E nach umstehender Formel sich gleich ergab, mochte e 574 oder 355 Volt sein.

Einige Details über den durch jahrelangen Gebrauch bewährten Apparat dürften daher am Platze sein.

§ 2. Die ganze Batterie ist untergebracht in zehn mit Asphaltlack gestrichenen Holzgestellen K zu je 100 Elementen; eines dieser Gestelle zeigt Fig. 1.

Beim Laden sind wie bei Hertz je 5 Elemente hintereinander und 200 solcher fünfgliedriger Ketten nebeneinander verbunden.¹⁾ Die Bleistreifen sind 0,14 cm dick, ihre Dimensionen sonst wie bei Hertz, ebenso die Dimensionen der Gläser. An die Endplatten E sind die 23 cm langen, 0,26 cm dicken Kupferdrähte k angelöthet, welche in die Quecksilbernäpfe Q tauchen. Um das Ueberkriechen der Säure von den Bleistreifen zu den Kupferdrähten zu verhüten, wurden die Löthstellen λ und die Kupferdrähte unter ihnen auf 10 cm zuerst mit Schellackfirniß überzogen und dann die Löthstellen gefettet, indem sie in eine Mischung von geschmolzenem Wachs und Vaseline getaucht wurden.²⁾ Von den schädlichen Auswucherungen von Kupfervitriol³⁾ wurde unter diesen Umständen in den ersten 12 Monaten gar nichts bemerkt. Nach 16 Monaten zeigten sich solche Auswucherungen an 36 Stellen, in zwei Fällen waren sie 11 cm am Kupferdraht hinabgewandert, konnten indess ohne Schaden entfernt werden.

Die 20 fünfgliedrigen Ketten eines Gestelles werden durch Commutatoren C_1 nebeneinander, durch Commutatoren C_2 hintereinander verbunden (Fig. 1). C_1 besteht aus einem Kupferband mit starken eingienieteten Kupferdrähten, welche in die Näpfe Q tauchen; C_2 aus zwei Holzleisten, welche durch mit Siegellack eingekittete Kupferbügel verbunden sind.

Fig. 2 zeigt im Grundriss 200 Elemente auf Spannung verbunden. Bei der Schaltung auf Quantität ist der Bügel b abgenommen, und sind die schrägen Commutatoren C_2 aus den Näpfen herausgehoben, ohne in dieser Ruhestellung aus dem Gestell K entfernt zu werden. Die Commutatoren C_1 ,

1) In der Figur ist nur eine Reihe von 5 Elementen gezeichnet.

2) Das Einfetten ist vielleicht überflüssig.

3) Hertz, l. c. p. 785.

welche je 20 Quecksilbernäpfe Q einer Reihe verbinden, sind dann eingelegt. In beiden Fällen sind bei + und - (s. Fig. 2) die Pole der Batterie. Von der vollständigen 1000-gliedrigen Batterie können, indem die Bügel v immer an ihrem Platze bleiben, durch Verlegen eines der Bügel d statt der 1000 Elemente bequem 2, 4, 6, 800 in Thätigkeit gesetzt werden.

Die 10 Gestelle K werden in einen 225 cm langen, 70 cm breiten, 80 cm hohen Schrank geschoben, dessen Deckplatte als Experimentirtisch dient, und dessen Seitenwände abnehmbare Fenster sind.

Ungefähr alle Vierteljahr werden die Batteriegläser zur Erneuerung des verdampften Wassers mittelst einer Bürette mit destillirtem Wasser aufgefüllt.

Für den Gebrauch ist zu bemerken, dass es nach B. Drake und J. Marshall Gorham¹⁾ für die Erhaltung eines Accumulators zweckmässig sein soll, denselben nicht über den Punkt hinaus zu entladen, an welchem die electromotorische Kraft stark zu sinken anfängt.²⁾

§ 3. Zur Regulirung der Stromstärke war in den Stromkreis ein veränderlicher Widerstand aufgenommen, gebildet nach Hittorf's²⁾ Vorgang aus einer Lösung von Jodcadmium in Amylalkohol mit Cadmiumelectroden eingeschlossen in 2 cm weite verticale Glasröhren, die in einem Wasserbade standen. Die Befestigung der unteren (negativen) Electrode ist aus Fig. 3 zu sehen. An die Kathode ist eine drei-drähtige biegsame Cadmiumschnur C genietet, an diese bei λ ein kurzer Platindraht p gelöthet und letzterer bei ϵ in das Glasrohr g eingeschmolzen. An p ist bei λ' ein Kupferdraht k gelöthet, welcher durch das Glasrohr g' hindurchgeht und oben durch einen dicken Kork festgehalten wird. Die Röhren g und g' sind durch einen dicken Kautschukschlauch s verbunden. Giesst man die Flüssigkeit in das Hauptrohr G ein, so sperrt diese in g Luft ab, sodass die Löthstelle λ nicht mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. Es waren zwei Widerstandsröhren in den Stromkreis aufgenommen, welche, wenn

1) B. Drake u. J. Marshall Gorham, Lum. électr. 21. p. 598. 1886.

2) W. Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 559. 1879.

die ganzen Säulen eingeschaltet waren, einen Widerstand von ungefähr 1 Million S.-E. repräsentirten.

Die Stromintensität wurde durch ein in den Kreis eingeführtes Braun'sches Galvanometer mit Glockenmagnet bestimmt, die Rolle war aus kautschukisolirtem, dickem Kupferdraht gewickelt.

§ 4. Die hauptsächlichlichen Messungen dieses Aufsatzes betreffen Potentialdifferenzen, welche durch ein zu diesem Zwecke construirtes Thomson'sches Quadrantelectrometer bestimmt wurden. Das Electrometer wurde nach J. Joubert¹⁾ immer so gebraucht, dass die Nadel mit einem der Quadrantenpaare leitend verbunden war; diese Schaltungsweise ist neuerdings von W. Hallwachs²⁾ eingehend untersucht worden. Bei meinen Versuchen war von den beiden Punkten, deren Potentialdifferenz gemessen werden sollte, der eine mit dem einen Quadrantenpaar Q_1 , der andere mit dem anderen Quadrantenpaar Q_2 ; die Nadel das eine mal mit Q_1 , das andere mal mit Q_2 verbunden. Aus den beiden nach entgegengesetzten Seiten gerichteten Nadelablenkungen wurde das Mittel genommen, dessen Quadratwurzel der zu messenden Potentialdifferenz proportional ist. Schon wenn diese eine mässige Grösse hat, geht auf diese Weise die Potentialdifferenz zwischen Nadel und Quadranten nach Hallwachs merklich aus dem Resultate des Versuches heraus; bei den hier in Frage kommenden Potentialdifferenzen von 160—500 Volt kann die Differenz zwischen Nadel und Quadrant in jedem Fall vernachlässigt werden.

Das Electrometer war in ein Holzgehäuse eingeschlossen, das innen mit Stanniol beklebt war. Wurde das Gehäuse zur Erde abgeleitet, die Nadel und die beiden Quadrantenpaare zu einem leitenden Systeme verbunden und dieses electrirt, so trat eine Ablenkung der Nadel ein; es wirkte also eine Potentialdifferenz zwischen Nadel und Gehäuse auf jene ein. Zur Beseitigung dieses Fehlers wurde das Gehäuse immer mit dem einen Quadrantenpaar Q_1 in leitender Verbindung

1) J. Joubert, Journ. de Phys. (1) 9. p. 297. 1880.

2) W. Hallwachs, Wied. Ann. 29. p. 1. 1886.

gehalten; natürlich war die Electrisirung des ganzen Systems jetzt ohne Einfluss auf den Stand der Nadel. Dass auch in diesem Falle die Potentialdifferenzen bei dem oben geschilderten Gebrauche des Electrometers den Quadratwurzeln aus den Nadelablenkungen bis zur Grenze der Scala proportional waren, wurde durch besondere Versuche festgestellt. Bei dem benutzten Electrometer entsprach eine Ablenkung von ungefähr 27 Scalentheilen einer Potentialdifferenz von 150 Volt, eine Ablenkung bis zur Grenze der Scala 640 Volt; zwischen diesen Grenzen lagen auch die zu messenden Potentialdifferenzen.

§ 5. Die Empfindlichkeit des Electrometers mit bifilar aufgehängter Nadel ergab sich wegen der ungleichen und veränderlichen Spannung der Coconfadentheile veränderlich und erforderte eine tägliche Controle. Es wurde daher der Reductionsfactor des Electrometers auf Volts täglich bestimmt, und zwar geschah dies durch eine Beetz'sche Batterie von 144 Trockendaniells. Im Verlauf der Untersuchung habe ich zwei solcher Batterien benutzt, die eine war von mir selbst angefertigt, die zweite aus München bezogen. Um die electromotorische Kraft der Batterie in Volts zu bestimmen, wurde die Kraft von je 24 Elementen mit der Potentialdifferenz $i \cdot w$ an den Enden eines vom Strom i durchflossenen Widerstandes w durch ein Mascart'sches Quadrantelectrometer verglichen; dasselbe wurde auch in der § 4 geschilderten Weise benutzt. i , 0,0178 Ampères bei den Bestimmungen nahe liegend, wurde durch zwei hintereinander geschaltete, genau übereinstimmende Silbervoltmeter ermittelt, die Constanz des von 10 Bunsen gelieferten Stromes während des $2\frac{1}{2}$ Stunden dauernden Versuchs durch ein eingeschaltetes Galvanometer controlirt. w wurde einem Widerstandssatz entnommen, betrug nominell 1000 S.-E. und wurde durch einen von Hrn. Himstedt untersuchten Satz genau bestimmt; die Widerstandsänderung durch die Stromwärme wurde zu ungefähr 3 S.-E. ermittelt.

Ich fand so die electromotorische Kraft B_1 der von mir im November 1884 angefertigten Batterie, welche einige Zeit lang als Intensitätsbatterie für sehr schwache Ströme gedient

hatte, im December 1885 durch zwei genau übereinstimmende Versuche zu 148,5 Volts; die Kraft B_2 der Münchener Batterie, welche im August 1886 kurz nach ihrer Anfertigung bezogen war, im Januar 1887 in zwei Versuchen zu 151,5 und 150,7, im Mittel zu 151,1 Volts. Die Abweichung in den beiden Bestimmungen rührt davon her, dass die einzelnen Reihen der Trockenbatterie etwas schwankende und, wie es schien, durch Erschütterungen beeinflusste Ablenkungen am Electrometer gaben. Die Ursache dieser Schwankungen, welche ich an der Batterie B_1 durchaus nicht gefunden habe, weiss ich nicht anzugeben. Im Januar 1887 wurden noch die einzelnen Reihen der Batterie B_1 gemessen und mit den Resultaten vom December 1885 verglichen. Es ergab sich:

	December 1885	Januar 1887
1. Reihe	24,6	23,8
2. „	24,2	20,7
3. „	24,6	0
4. „	25,2	24,8
5. „	25,0	24,5

Aus diesen Angaben ist zu entnehmen, dass eine Batterie aus Trockendaniells nur mit Vorsicht als Normale verworther werden kann; die Batterie ist ja auch ursprünglich nur als Ladungsbatterie construirt.

Fast alle im Folgenden mitgetheilten Messungen fassen auf der Batterie B_2 , deren electromotorische Kraft nach Beendigung des grössten Theils der Versuche ausgeworther wurde. Da ferner nach Beetz die electromotorische Kraft 152,6 Volts beträgt, und die an dem stets ungeänderten Electrometer durch die Batterie hervorgebrachten Ablenkungen stets um denselben Werth herum schwankten, so kann die Reducation auf absolutes Maass mittelst dieser Batterie als ziemlich zuverlässig angesehen werden. Wenn Angaben auf B_1 fassen, so ist dies besonders vermerkt.

§ 6. Die Einrichtung der den Hittorf'schen ähnlichen Versuchsröhren ist aus Fig. 4 zu ersehen. Dieselben sind ungefähr 28 cm lang und endigen in 0,3 cm weite Röhrchen, welche an den freien Enden etwas aufgeblasen sind. Die Kathodendrähte K_1 und K_2 werden in diese Röhrchen mittelst Siegelack vollkommen luftdicht eingekittet. Weiter sind die

drei 0,03 cm starken Platindrähte A , S_1 , S_2 in das Rohr eingeführt. Dieselben sind zur Herstellung eines völlig sicheren Schlusses auf einer Länge von 3 cm in die Glasröhrchen G eingeschmolzen¹⁾ und ragen nur auf etwa 0,3 cm der Axe des Glasrohrs nahe in dasselbe hinein. Auf diese Weise hält man den Glimmstrom in der Axe des Rohres. Der mittlere Draht A dient als Anode, S_1 und S_2 als Sonden zur Bestimmung von Potentialdifferenzen (§ 7). Bei den meisten der folgenden Versuche wurden 5 Röhren I—V verwandt, deren Abmessungen in Centimetern hierunter folgen, d bedeutet die Lichtweite:

	I.	II.	III.	IV.	V.
d	3,2	4,7	4,6	4,5	4,6
AS_1	5,7	5,2	5,4	5,7	5,7
AS_2	5,6	5,4	5,4	5,8	5,4

Geht die Glimmentladung durch das Rohr von A zu einem der Drähte K hindurch, so ist die Kathode von negativem Glimmlicht bedeckt, dessen Länge von der Stromstärke abhängt, auf der Anode liegt eine dünne Lichthaut, alles übrige blieb in der Regel bei meinen Versuchen dunkel.

Hittorf²⁾ hat entdeckt, und Hertz³⁾ bestätigt, dass durch Anwendung einer galvanischen Batterie und eines hinreichend kleinen Widerstandes im Stromkreis die Glimmentladung als constanter Strom oder jedenfalls als ein solcher erhalten wird, an dem experimentell keine Discontinuität bis jetzt nachgewiesen werden kann. Bei allen meinen Messungen zeigte der Strom die von Hittorf angegebenen Kriterien der Constanz, u. a. schwieg stets das angehängte Telephon.

Die Versuchsröhren waren an eine Töpler-Hagen'sche Quecksilberluftpumpe angeschmolzen, bei sämtlichen Gasleitungen sowie auch bei den Gasbereitungsapparaten waren Kautschukschläuche vermieden, Luftpumpenfett aber (1 Theil

1) Dass Platindrähte, die nur auf kurzer Strecke eingeschmolzen sind, keinen sicheren Schluss geben, haben auch die Herren Thomson und Threlfall (Proc. Roy. Soc. 40. p. 331. 1886) bemerkt. Bringt man eine solche undichte Löthstelle unter Wasser, so wird sie dicht.

2) W. Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 553. 1879.

3) H. Hertz, Wied. Ann. 19. p. 783. 1883.

Wachs, 3 Theile Schweinefett) war zugegen. Höhere Drucke wurden an einem Quecksilbermanometer von 1 cm Schenkelweite, Drucke unter 0,2 cm durch die vorzügliche Druckmessungsmethode an der Töpler-Hagen'schen Pumpe bestimmt.

§ 7. Die ganze Untersuchung wurde gerichtet auf die Messung der Potentialdifferenz zwischen der Kathode *K* und einem Punkt *P* an der Grenze des negativen Glimmlichts. Um solche Potentialdifferenzen zu bestimmen, bringen Warren de la Rue und Müller¹⁾ und Hittorf²⁾ an dem Punkt *P* eine metallische Sonde an und machen stillschweigend die Voraussetzung, dass die Sonde das Potential von *P* annimmt. Die Potentialdifferenz zwischen *P* und *K* wird dann bei W. de la Rue und Müller durch das Electrometer, bei Hittorf durch den Condensator gemessen.

Dieser Methode liegen mithin die Voraussetzungen zu Grunde: 1. dass das von der Glimmentladung durchflossene Gas die Electricität wie ein Metall oder ein Electrolyt leitet, 2. dass zwischen dem Metall der Sonde und dem Gase keine electromotorische Kraft vorhanden ist. Die erste Voraussetzung scheint durch die Entdeckung Hittorf's, nach welcher in dem von der Glimmentladung durchsetzten Gas schon wenige galvanische Elemente einen Strom hervorbringen, hinreichend bewiesen. Die zweite Voraussetzung habe ich geprüft, indem ich zwei Metalldrähte aus verschiedenem Material in demselben Röhrenquerschnitt einander nahe gegenüberstellte; ich konnte niemals, wenn die Glimmentladung durch das Rohr hindurchging und die Drähte umspülte, eine Potentialdifferenz zwischen ihnen nachweisen. Man kann danach annehmen, dass die fraglichen electromotorischen Kräfte, auch wenn sie vorhanden sind, doch von der Natur des Metalls nicht merklich abhängen und daher auf das Resultat der Messung ohne Einfluss sind.

§ 8. Für die praktische Ausführung ergibt sich die Bedingung, dass auch bei einer sehr kleinen Potentialdifferenz

1) Warren de la Rue u. Müller, Phil. Trans. 169. p. 165. 1878.

2) W. Hittorf, Wied. Ann. 20. p. 712. 1883.

zwischen der Sonde und dem Gas die Electricitätsmenge, welche der Sonde durch unvollkommene Isolirung des Electrometers entführt wird, verschwindet gegen die ihr vom Gas in derselben Zeit zugeführten. Es ist also zunächst der mit der Sonde verbundene Electrometertheil sorgfältig zu isoliren, auch deshalb, damit kein Zweigstrom von der Sonde abfließt. Die Glasfüsse welche die Quadranten trugen, wurden daher mit geschmolzenem Schellack überzogen, zwischen die Nadel und die bifilare Aufhängung ein Schellackstäbchen eingeschoben und endlich die Sonde immer mit dem vom Electrometergehäuse isolirten Quadrantenpaar Q_2 (§ 4) verbunden. Die Isolirung des Electrometers war der Art, dass wenn Q_1 zur Erde abgeleitet und Q_2 mit der Nadel ein Potential von 422 Volts ertheilt wurde, dieses erst in einer Minute auf 380 Volts vermindert war.

Ob die Isolirung des Electrometers genügend ist, dafür gibt es ein sehr einfaches Prüfungsmittel: die Electrometerangabe ist dann, wie es sein muss, unabhängig von dem absoluten Werth des Sondenpotentials, welches durch Ableitung einer Electrode leicht geändert wird. Sei, um dies an einem Beispiel zu erläutern, das Potential der Kathode $K = 0$, die Potentialdifferenz zwischen K und der Sonde S 280 Volts, die zwischen der Sonde und Anode A 90 Volts. Leitet man nun A ab, so wird der absolute Werth des Sondenpotentials von 280 auf 90 Volts herabgesetzt, und das ungenügend isolirte Electrometer gibt jetzt wegen kleineren Verlustes eine grössere Potentialdifferenz als früher an. Für die Messung der Potentialdifferenz zwischen den Electroden K und A ist eine besonders gute Isolirung selbstverständlich nicht erforderlich.

Selbst bei sehr guter Electrometerisolirung erhält man unter gewissen Umständen eine kleine Aenderung in der Electrometerangabe durch Ableiten der Anode. Dies findet niemals statt, wenn das Gasrohr nur mit Wasserstoff gefüllt gebraucht wird; in diesem Fall hat selbst Berührung des Sondendrahtes mit dem Finger keinen Einfluss auf die Electrometerangabe, während bei Stickstoff ein grosser Einfluss dabei sich zeigt; dies beweist beiläufig, dass das metallische Lei-

tungsvermögen des stromdurchflossenen Wasserstoffs grösser als das des Stickstoffs ist. Die erwähnte Erscheinung findet auch im Stickstoff nicht statt, wenn eine Aluminiumkathode gebraucht wird. Bei Anwendung einer Platinkathode in Stickstoff erhält man in einem Rohr mit frischen Sonden die Erscheinung auch nicht, solange der Strom nur wenig an der Platinkathode gewirkt hat. Bei längerer Wirkung des Stromes stellt sich aber hier und bei anderen stark zerstäubenden Metallkathoden die Erscheinung ein: Ableiten der Anode hat einen kleinen Einfluss auf die Electrometerangabe. Der Grund ist wahrscheinlich der, dass durch das Zerstäuben der Kathode in dem nicht ganz sauerstofffreien Stickstoff die Sonde einen Ueberzug von schlecht leitendem Material erhält, welcher den Zufluss der Electricität von dem Gas zur Sonde hemmt.

§ 9. Die auf die angegebene Weise gemessene Potentialdifferenz zwischen der Kathode und einem Punkt der Grenze des negativen Glimmlichts ergibt sich merklich unabhängig von der Lage dieses Punktes. Ich habe mich davon durch einen besonderen Versuch überzeugt, indem ich ausser einer wie in Fig. 4 gestellten Sonde zwei andere an der Seitenfläche des Glimmlichts anbrachte. Bei solchen Versuchen ergab sich, dass man ohne merklichen Fehler bei der Bestimmung der fraglichen Potentialdifferenz die vor der Kathode *K* angebrachte Sonde *S* (Fig. 4) bis zu 1 cm von jener entfernen kann. Man gewinnt dadurch den Vortheil, dass man mit derselben Sonde bei verschiedenen Drucken beobachten kann, obgleich mit abnehmendem Druck die Dicke des negativen Glimmlichts wächst. Bei allen folgenden Versuchen war die Sonde in der erwähnten Weise 0,6–1 cm vor der Kathode gegen die Anode hin angebracht.

Die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und einem Punkt der Grenze des Glimmlichts nenne ich das Kathodengefälle.¹⁾ Wächst die Stromstärke, so wächst die Länge des Glimmlichts, während seine Dicke so lange ungeändert

1) Obgleich die sichtbare Grenze des Glimmlichts nicht scharf ist, so erweist sich diese Definition praktisch doch als hinlänglich bestimmt.

bleibt, als der Draht noch nicht ganz mit Glimmlicht bedeckt ist, und solange bleibt auch, wie Hittorf gezeigt hat, das Kathodengefälle ungeändert. Der Werth, den das Kathodengefälle zeigt, solange der Draht noch nicht ganz mit Glimmlicht bedeckt ist, heisse das normale Kathodengefälle. Hat das Glimmlicht sich über die ganze Kathode verbreitet, so wächst nun bei weiter gesteigerter Stromintensität die Dicke des Glimmlichts und gleichzeitig das Kathodengefälle.

Das normale Kathodengefälle ist die Grösse, um deren Untersuchung es sich in diesem Aufsatz handelt; es ist offenbar das unendlich langer Kathode entsprechende und soll im Folgenden kurz als Kathodengefälle bezeichnet werden.

§ 10. Die Kathodendrähte waren im allgemeinen etwa 0,2 cm dick, sie wurden mit feinstem Schmirgelpapier blank geputzt, alsdann durch den Polierstahl, zuweilen auch mit Anwendung von Englischroth möglichst gut polirt und mit einem Leinwandlappen gut abgerieben. Bei den Versuchen ist die Vorsicht zu beobachten, dass niemals in den Röhren Fig. 4 der Strom in verkehrter Richtung, also von *K* zu *A* geleitet wird; schon durch einen kurze Zeit dauernden Strom dieser Richtung ist gewöhnlich der Draht *K* verändert, indem durch das Zerstäuben von *A* Theile an die Oberfläche von *K* hingeführt werden.

Nur wenige gasförmige Körper sind für die Untersuchung geeignet. CO setzt nach kurzer Dauer des Stromes Kohle auf der Kathode ab.¹⁾ Auch CO₂ wird zersetzt, wie schon aus der allmählichen Farbenveränderung des Glimmlichts und der eintretenden Druckänderung erkannt wird. Desgleichen Wasser- und Terpentinöldampf. Ich habe die Untersuchung im wesentlichen auf Stickstoff und Wasserstoff beschränkt.

Stickstoff wurde nach Hittorf's Vorgang dargestellt durch Erhitzen trockener staubfreier Luft über weissem Phosphor. Das Gas passirt sodann einen Liebig'schen Kugelapparat, gefüllt mit Kaliumpermanganatlösung, eine 50 cm lange Schicht von Stücken kaustischen Kalis und end-

1) Vgl. Kraut-Gmelin, 6. Aufl. 1. (2) p. 72.

lich ein ebenso langes Trockenrohr, gefüllt mit abwechselnden Schichten von Glasperlen und Phosphorsäureanhydrid.

Ich beginne mit dem Verhalten des Kathodengefälles in dem so bereiteten Gase.

§ 11. An das Versuchsrohr Fig. 4 ist eine durch den Hahn H_1 absperrbare mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Trockenkugel angesetzt; die Kathoden sind 0,2 cm dicke Platindrähte P_1 und P_2 . Nach der Füllung mit Stickstoff von 1—2 mm Druck wird das Rohr durch den Hahn H_2 von der Pumpe abgesperrt, während es mit der Trockenkugel in Communication bleibt. Man findet unter diesen Umständen das Kathodengefälle mit der Zeit bis zu einer gewissen Grösse wachsend. Dies ist aus den ersten beiden Horizontalreihen der folgenden Tabelle zu ersehen. p ist der Druck des Gases in Millimetern Quecksilber; D der Durchmesser des Drahtes in Centimetern; i die Stromstärke in Mikroamperes; e das Kathodengefälle, E die jedesmal mit bestimmte Potentialdifferenz der Electroden in Volts.

Tabelle I.

Stickstoff $p = 1,44$. Platin $D = 0,2$. Rohr II.

	P_1				P_2		
	i	e	E	$E - e$	e	E	$E - e$
Gleich nach Füllung	881	315	399	84	320	390	70
16 ^h R	780	343	409	66	335	397	62
35' S. an P_1	762	348	419	71	336	397	61
40' S. " "	695	356	429	73	344	406	62
17' S. " "	678	366	432	66	348	412	64
22 ^h R	780	366	442	76	360	429	69
20' S. an P_1	678	384	460	76	364	437	73
33' S. " "	695	390	471	81	372	451	79
22 ^h R	671	374	455	81	369	446	77
1 ^h S. an P_1	655	401	474	73	378	451	73
37 ^h S. " "	647	406	475	69	381	453	72
3 ^h R	671	394	472	78	385	460	75
19 ^h R	624	395	473	78	391	465	74
24 ^h R	711	395	475	80	386	481	95
55' S. an P_1	711	410	485	75	385	484	99
3 ^h R	711	399	481	82	390	475	85

Nachdem die Drähte 16 Stunden lang stromlos (R) in dem Rohr verweilt haben, ist das Kathodengefälle bei P_1 um 28, bei P_2 um 15 Volts gestiegen.

Schliesst man nach der Füllung das Rohr von der

Trockenkugel ab, so beobachtet man die umgekehrte Erscheinung, es tritt Abnahme des Kathodengefälles mit der Zeit ein. So wurden bei den Versuchen der folgenden Tabelle zwei Röhren an die Pumpe angesetzt, beide gemeinschaftlich gefüllt, die Kathodengefälle genommen, dann Rohr I von der Trockenkugel und der Pumpe abgeschlossen, Rohr II mit der Trockenkugel in Verbindung gelassen. l ist immer die roh gemessene Länge des Glimmlichts in Millimetern.

Tabelle II.

Stickstoff $p = 1,15$. Platin $D = 0,2$.

	Rohr I					Rohr II				
	e	E	$E-e$	l	i	e	E	$E-e$	l	i
Gleich nach Füllung, indem beide Röhren miteinander und Phosphor. Kugel verbunden sind	278	416	138	41	948	288	342	54	47	948
Rohr I von Rohr 2 und Phosphor. Kugel abgesperrt; nach 14 Stdn. E	260	368	108	20	609	303	358	55	27	609
Nach 70' S.	257	380	123	21	508	339	406	67	29	609

Nach den beiden ersten Horizontalreihen der vorstehenden Tabelle ist das Kathodengefälle nach 14 Stunden in Rohr II um 15 Volts gestiegen, in Rohr I um 18 Volts gesunken. Das grosse positive Gefälle $E-e$ bei Rohr I rührt von der geringeren Lichtweite desselben her (§ 6).

Endlich wurden beide Röhren nach der Füllung voneinander und von der Trockenkugel abgeschlossen. Wie die beiden ersten Horizontalreihen der folgenden Tabelle zeigen, ist jetzt in beiden Röhren nach 16 Stunden das Kathodengefälle um 26—27 Volts gesunken.

Tabelle III.

Stickstoff $p = 1,70$. Platin $D = 0,2$.

	Rohr I					Rohr II				
	e	E	$E-e$	l	i	e	E	$E-e$	l	i
Gleich nach Füllung, beide Röhren voneinander und von Phosphor. Kugel abgeschlossen.	285	334	149	16,5	542	286	231	45	17	542
Nach 16 Stunden	259	359	100	16	661	259	308	49	16	661
Nach 71' S.	258	373	115	16	627	259	309	50	15	627

Das Verhalten von Kathoden aus anderem Material ist dem der Platinkathoden ähnlich (§ 25).

§ 12. Es ist bekannt, dass an Glaswänden Wasser hartnäckig festgehalten wird und langsam in das Vacuum abdampft. Es ist daher aus den vorstehenden Angaben zu schliessen, dass das Kathodengefälle in schwach feuchtem Stickstoff kleiner ist, als in trockenem. Um dies direct nachzuweisen, verband ich mit dem von Trockenmitteln abgesperrten Versuchsrohr einen Ballon, gefüllt mit dem Gemisch von Schwefelsäure und Wasser, welches der Formel $\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht und nach Regnault ¹⁾ bei $8^\circ 0,110$, bei $30^\circ 0,225$ mm Wasserdampfdruck zeigt. Ich fand hier denselben Werth des Kathodengefalles von 260 Volts, welcher sich ohne Anwendung von Trockenmitteln nach hinlänglicher Zeit durch das von den Wänden abdampfende Wasser herstellt; man kann daraus schliessen, dass das Kathodengefälle in schwach feuchtem Stickstoff innerhalb gewisser Grenzen merklich unabhängig ist von der Quantität des beigemengten Wasserdampfes.

Wendet man endlich anstatt des Phosphorsäureanhydrids andere Trockenmittel an, so erhält man ähnliche Resultate. Als bei dem Versuch der Tab. II anstatt des Phosphorsäureanhydrids concentrirte Schwefelsäure angewandt wurde, ergab sich bei 1,18 mm Druck in dem mit der Schwefelsäure verbundenen Rohr *e* zu 328, in dem von ihr abgeschlossenen zu 296. Der letztere, etwas grosse Werth scheint von der Gegenwart der Schwefelsäuredämpfe herzuführen. Bei Anwendung von Chlorcalcium ergab sich für das mit demselben verbundene Rohr *e* zu 301, für das abgeschlossene zu 262.

Atmosphärische, von CO_2 befreite Luft verhält sich in dieser Beziehung wie N: bei schwacher Durchfeuchtung mittelst des beschriebenen Gemisches von Schwefelsäure und Wasser wurde das Kathodengefälle hier bei 1,1 mm Druck zu 340—350, nach dem Trocknen durch Phosphorsäureanhydrid zu 388 Volts gefunden.

Wasserstoff zeigt das entgegengesetzte Verhalten (§ 28).

Die Quantität des Wasserdampfes, um welche es sich da handelt, wo derselbe von den Glaswänden abdampft, ist

1) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) 15. p. 173. 1845.

jedenfalls eine sehr kleine. Vergleicht man nun den Werth des Kathodengefälles in sehr gut getrocknetem N (343 Volts) mit dem in schwach feuchtem N erhaltenen (260 Volts), so findet man einen Unterschied von 83 Volts, d. h. durch Entfernung einer Spur Wasserdampfes ist das Kathodengefälle um $\frac{1}{3}$ seines Anfangswerthes gesteigert.

§ 13. Zur Beurtheilung dieses Resultats war es zunächst wünschenswerth, das Kathodengefälle in Wasserdampf zu bestimmen. Zu dem Ende wurde an die Röhrenleitung ein durch Hahn verschliessbarer Kolben angesetzt, welcher ein mit Wasser gefülltes Röhrchen enthielt. Dieses war durch Auskochen von Luft befreit und an der ausgezogenen Spitze durch Siegellack verschlossen; mit dem Siegellackverschluss lehnte sich das Röhrchen gegen die Kolbenwand. Zuerst wurde alles in Gemeinschaft evacuirt (bis auf einige Tausendstel Millimeter), hierauf der Kolben mit dem Wasserrohr abgeschlossen und der Siegellackverschluss durch Erwärmen gelöst. Es konnte nun Wasserdampf in das Versuchsrohr eingelassen und der Dampfdruck am Manometer bestimmt werden; durch einen verschliessbaren, mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Kolben wurde nach dem Versuch der Wasserdampf aus dem Apparat entfernt.

Beim ersten Schluss der Batterie erhielt ich einen, wie es schien, lichtlosen Uebergang des Stromes in getrennten Stössen, das Telephon knatterte; plötzlich stellte sich dann die Glimmentladung ein, allein solange ich den Draht *A*, Fig. 4, als Anode benutzte, konnte ich den Strom durch meine Batterie nicht continuirlich erhalten, wie ich auch den Druck des Wasserdampfes und die Stromstärke reguliren mochte. Continuirlichen Strom erhielt ich erst, als ich den Sondendraht *S* zur Anode machte, welcher nur 0,5 cm von der Kathode entfernt war.

Es zeigte sich aber, dass der Strom zwischen *A* und *K* continuirlich erhalten wurde, wenn man dem Wasserdampf Stickstoff beimengte. Ich habe mich deshalb darauf beschränkt, das Kathodengefälle für solche Mischungen zu untersuchen, was für den vorstehenden Zweck genügt.

Ich fand so für trockenen Stickstoff von 3,9 mm Druck

für eine Platinkathode e zu 289 Volts; übrigens ist das Kathodengefälle mit dem Druck nur wenig variabel (§§ 24 und 34). Als diesem Stickstoff 2,3 mm Wasserdampf hinzugefügt wurden, ergab sich e zu 396 Volts. Das Gefälle der positiven Bahnstrecke wurde gefunden:

für trockenen Stickstoff	$p = 2,6$ mm	67,4 Volts
" " "	$p = 8,4$ mm	158 "
2,6 mm N + 2,1 mm	H ₂ O	350 "
2,6 mm N + 6,1 mm	H ₂ O	zu gross, um durch das benutzte Electrometer gemessen zu werden.

Alle diese Angaben fussen auf der Batterie B_1 (§ 5).

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Beimengung einer grösseren Quantität Wasserdampfes zum Stickstoff das Kathodengefälle stark erhöht; beiläufig zeigt sich, dass das Gefälle der positiven Bahnstrecke durch Beimengung des Wasserdampfes in noch viel höherem Maasse gesteigert wird.

Der Wasserdampf wird durch die Glimmentladung zersetzt¹⁾: hat der Strom ursprünglich reinen Wasserdampf durchflossen, und wird darauf der Wasserdampf aus dem Apparat entfernt, so findet man Gas in demselben vor. Z. B. wurde die Pumpe und alles mit ihr verbundene auf 0,006 mm evacuirt, hierauf Wasserdampf bis zu 6 mm Druck zugelassen und ein Strom von 1290 Mikorampères 10 Minuten lang durch den Wasserdampf hindurchgeschickt. Nach Fortschaffung des übrig gebliebenen Wasserdampfes zeigte die Pumpe einen Druck von 0,113 mm an, wenn A Anode war, also bei einer positiven Bahnstrecke von 5,7 cm, einen Druck von 0,07—0,08 mm, wenn S Anode war, also bei einer positiven Bahnstrecke von 0,5 cm. Bei der dreifachen Stromstärke fand ich im letzteren Falle die zersetzte Wassermenge bei derselben Stromdauer nicht grösser; mit der Stromdauer wuchs die zersetzte Wassermenge nur langsam und näherte sich einem Grenzwert.

1) Man vgl. über chemische Zersetzung durch die Glimmentladung W. Hittorff, Wied. Ann. 7. p. 613. 1879 u. O. Lehmann, Wied. Ann. 22. p. 325. 1884.

§ 14. Obwohl nun nach dem vorigen Paragraphen Beimengung einer bedeutenden Menge Wasserdampfes zum Stickstoff das Kathodengefälle erhöht, so wird doch die Herabsetzung desselben durch Hinzufügung einer Spur Wasserdampfes zum Stickstoff dem Verständniss näher gebracht, wenn man als Ursache des Kathodengefälles mit A. Schuster¹⁾ eine chemische Reaction an der Kathode voraussetzt (§ 45—48) und sich dabei erinnert, dass Spuren fremder Gase, insbesondere auch des Wasserdampfes, als sogenannte „Contactsubstanzen“²⁾ auf die chemische Reaction in einem Gasgemisch von dem allergrössten Einfluss sind. So verschwindet nach Pringsheim die Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases bei Abwesenheit des Wasserdampfes fast vollständig³⁾; durch Beimengung von $\frac{6}{1000}$ O wird die Wirkung des Lichts auf das Chlorknallgas im Verhältniss von 10:9,2 geschwächt.⁴⁾ Die chemische Reaction in einem Gemenge von H_2 , CO und O_2 wird durch Gegenwart von H_2O -Dampf wesentlich beeinflusst⁵⁾; das Gemenge von CO + O wird nach Dixon⁶⁾ erst nach Zufügung von etwas Feuchtigkeit durch den electrischen Funken zur Explosion gebracht. In noch engerer Beziehung zum Kathodengefälle, als diese Thatsachen, scheinen die von Faraday in der sechsten Reihe der Experim. Researches § 638—655 beschriebenen zu stehen (vgl. § 46).

Was die Natur der vorausgesetzten chemischen Reaction an der Kathode anlangt, so mag schon hier hervorgehoben werden, dass das angewandte Gas keineswegs reiner Stickstoff war, sondern unzweifelhaft Beimengungen von Sauerstoff⁷⁾, Kohlenwasserstoffen u. a. Gasen enthielt; es liegt also zunächst kein Grund vor, an eine Dissociation des so sehr beständigen N_2 -Molecüls zu denken.

§ 15. Das Verhalten des Kathodengefälles in trockenem

1) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. p. 329. 1884.

2) Ostwald, Allg. Chemie, 2. p. 432. 1887.

3) Pringsheim, Tagebl. d. 59. Naturforschervers. Berlin p. 408. 1886.

4) R. Bunsen u. H. E. Roscoe, Pogg. Ann. 100. p. 481. 1857.

5) Horstmann, Berl. Ber. 32. p. 805. 1876; Bunsen, Gasom. Meth. p. 349.

6) Dixon, Beibl. 6. p. 267. 1882.

7) Deslandres, Compt. rend. 10. p. 1256. 1885.

Stickstoff unterscheidet sich noch in einer weiteren merkwürdigen Beziehung von dem Verhalten in Stickstoff, dem eine Spur Wasserdampf beigemengt ist. In trockenem Stickstoff geht an Platinkathoden das Kathodengefälle durch die Wirkung des Stroms bis zu einem gewissen Werth in die Höhe, in schwach feuchtem Stickstoff bleibt es constant, mag die Kathode stromlos oder unter Strom in dem Gase verweilen.

Das Verhalten von Platinkathoden in trockenem Stickstoff zeigt Tab. I. p. 557. Die dritte Horizontalreihe dieser Tabelle giebt z. B. an, dass nach 92' Strom an der Kathode P_1 das Kathodengefälle an ihr von 343 auf 366 Volts in die Höhe gegangen ist. Lässt man nach längerer Wirkung des Stromes eine Ruhepause eintreten (R in der Tabelle), so bringt nun erneuter Strom eine weitere Steigerung des Kathodengefälles hervor. In dem Fall der Tab. I ist, nachdem zu wiederholten malen der Strom nach längeren Ruhepausen an P_1 als Kathode gewirkt hat, das Kathodengefälle an P_1 von 343 auf 410, also um 67 Volts in die Höhe getrieben.

Die Ursache davon ist nicht eine Veränderung der Platinkathode durch den Strom; denn an der Kathode P_2 , welche jedesmal nur so lange benutzt wurde, als zu den Bestimmungen nothwendig war, ist das Kathodengefälle mit in die Höhe gegangen, nämlich von 335 auf 390, also um 55 Volts.

Erneut man ferner das Gas, so geht das Kathodengefälle auf den alten Werth zurück.

Es wird also durch den Strom der Gasinhalt des Rohres geändert, und diese Veränderung pflanzt sich durch Diffusion auch zu der anderen Kathode fort; daher treten hier die Aenderungen immer etwas später ein.

An der Kathode, an welcher der Strom gewirkt hat, geht durch längere Ruhe das Kathodengefälle oft wieder etwas hinunter, ebenfalls durch Diffusion, indem das an ihr veränderte Gas gegen anderes ausgetauscht wird. Bei den Versuchen der Tab. I war ein Phosphorsäureballon von etwa $\frac{1}{5}$ l Inhalt mit dem Versuchsrohr in Verbindung, dasselbe aber mit dem Ballon von der Pumpe abgeschlossen. Lässt

man, wie in den Versuchen der folgenden Tabelle, das Rohr mit der Pumpe in Verbindung, so geht durch längere Ruhepause nach der Wirkung des Stromes das Kathodengefälle stärker zurück, indem jetzt Diffusion des geänderten Gases gegen unverändertes in ausgiebigerer Weise stattfinden kann.

Tabelle IV.¹⁾Stickstoff $p = 1,01$. Platin $D = 0,2$.

Rohr III.

	P_1					P_2				
	e	E	$E-e$	l	i	e	E	$E-e$	l	i
Gleich nach Füllung	305	387	82	31	542	297	385	88	28	610
Nach 18 ^h R	298	398	100	28	508	305	406	101	26	542
" 1 ^h S. an P_1	340	434	94	26	542	336	427	91	27	576
" 4 ^h R	313	419	106	25	576	316	415	99	27	560
" 40' S. an P_1	353	451	98	—	881	—	—	—	—	—
" 30' S. an P_1	361	463	102	36	1150	351	452	101	27	576
" 16 ^h R	321	436	115	26	542	319	445	126	28	542

Die Schwankungen der Werthe $E - e$ in Tab. I und IV sind nicht Versuchsfehlern zuzuschreiben; das positive Gefälle wächst nämlich nicht unbedeutend, wenn, wie zuweilen ohne bemerkbare Veranlassung geschieht, die Lichthaut an der Anode sich etwas vergrößert und Ansatz zur Büschelbildung zeigt.

Bei höherem Gasdruck tritt die Wirkung des Stromes weniger hervor, ist indessen auch hier nach der folgenden Tabelle bemerkbar.

Tabelle V.

Stickstoff $p = 0,70$. Platin $D = 0,2$.

Rohr III.

	e	E	$E-e$	l	i
Gleich nach Füllung	285	416	131	6,3	1476
18 ^h R	286	411	125	6,5	1459
84' S.					
an der zweiten Kathode P' des Rohrs	293	419	126	—	1186
52' S. an P	301	426	125	6,5	1355
17 ^h R	304	431	127	7,0	1459

Das Verhalten des schwach feuchten Stickstoffs zeigen die Tabellen II und III. p. 558. Tab. II ist das Rohr I mit schwach

1) Die Zahlen dieser Tabelle wie der folgenden fassen auf B_1 (§ 5).

feuchtem. Rohr II mit trockenem Stickstoff gefüllt, derselbe Strom wird durch beide Röhren hintereinander geleitet. In dem trockenen Rohr II wird durch 70' Strom das Kathodengefälle um 36 Volts gesteigert, in dem schwach feuchten Rohr I durch denselben Strom kaum geändert. In Tab. III sind beide Röhren mit schwach feuchtem Stickstoff gefüllt; 71' Strom lassen das Kathodengefälle hier in beiden Röhren völlig ungeändert.

An Aluminiumelectroden habe ich auch Vergrößerung des Kathodengefalles durch den Strom in trockenem Stickstoff erhalten, aber an verschiedenen Electroden in verschiedener Stärke und im allgemeinen schwächer, als bei Platin. In einem Fall erhielt ich Steigerung von 277 auf 330 Volts.

§ 17. Es fragt sich, durch welche Wirkung der Strom den Gasinhalt in trockenem Stickstoff ändert. Dies könnte dadurch geschehen, dass der Strom occludirte Gase aus den Electroden frei macht, und zweitens dadurch, dass er in dem vorhandenen Gasinhalt direct eine chemische Veränderung hervorbringt. Dass occludirte Gase durch den Strom frei gemacht werden, lässt sich direct beweisen; gleichwohl scheint in unserem Fall eine directe chemische Wirkung des Stromes mitzuspielen. Anderenfalls wäre nicht gut zu verstehen, dass durch Gegenwart einer Spur Wasserdampfs die Wirkung gänzlich aufgehoben wird, und weiter scheint durch längere Einwirkung des Stromes eine kleine Druckverminderung einzutreten (§ 18).

Dass in Stickstoff bei Gegenwart von Sauerstoff und anderen Substanzen durch den Strom chemische Veränderungen hervorgebracht werden, beweisen die Erscheinungen des Nachleuchtens¹⁾; und es ist bekannt, dass diese Erscheinungen auch nur in gut getrocknetem Gase auftreten.²⁾

1) A. Morren, Ann. de chim. et phys. (4) 4. p. 293. 1865; Warburg, Beibl. 9. p. 190. 1885. Als ich die continuirliche Glimmentladung in Gegenwart von Schwefelsäure an einer Platinkathode in Sauerstoff hervorbrachte, trat das Phänomen des Nachleuchtens sehr schön auf; dabei erfolgte eine schnelle Druckabnahme des Sauerstoffs, in 28' von 6 auf 1,5 mm.

2) E. Goldstein, Sitzber. d. physik. Ges. 2. Febr. 1883; s. auch H. Hertz, Wied. Ann. 19. p. 83. 1883.

Für die fraglichen chemischen Wirkungen spricht auch ein Beobachtung A. Schuster's.¹⁾

Wendet man nach diesem ein mit Stickstoff gefülltes, aus zwei durch einen capillaren Theil getrennten Abtheilungen bestehendes Entladungsgefäß an, von denen die eine die Anode, die andere die Kathode enthält, so wird zunächst nach einiger Zeit das Spectrum des negativen Pols allein in der negativen Hälfte und im capillaren Theil gesehen. Kehrt man dann den Strom um, so sieht man zuerst das negative Spectrum im ganzen Rohr, es verschwindet dann allmählich aus der positiven Hälfte, und derselbe stationäre Zustand, wie zuvor, stellt sich ein.

Welche Substanzen übrigens als Verunreinigungen bei meinen Versuchen die Wirkung bedingen, lasse ich gänzlich unentschieden.

§ 18. Ueber Druckänderungen, welche die durch den Strom hervorgebrachten chemischen Veränderungen des Gasinhalts etwa begleiten mögen, ist durch die Töpler-Hagen'sche Pumpe nichts Sicheres zu ermitteln. So konnte für die Tab. I verzeichnete Versuchsreihe, welche sich über einen Zeitraum von vier Tagen erstreckte, gar keine Druckänderung nachgewiesen werden. Ich habe bei anderen Versuchen mit trockenem Stickstoff gewöhnlich eine Druckverminderung beobachtet, wenn der Strom längere Zeit gewirkt hatte, z. B. von 1,153 auf 1,139, von 1,291 auf 1,274 mm und ähnliche Werthe. Für schwach feuchten Stickstoff habe ich nie eine Druckverminderung erhalten. Diese Angaben sind indessen eher als ein Beleg für die Dichtigkeit des Apparats zu betrachten, als dass man aus ihnen etwas Sicheres über die fraglichen Druckänderungen entnehmen könnte. Jedenfalls sprechen jene Angaben dafür, dass die chemischen Veränderungen des Gasinhalts nur einen sehr kleinen Theil desselben betreffen.

§ 19. Nun ist das Kathodengefälle für Platin in schwach feuchtem Stickstoff zu 260 Volts, in trockenem Stickstoff nach längerer Einwirkung des Stroms zu 410 Volts gefunden. Man kann daher behaupten, dass je nachdem dem Stickstoff diese

1) A. Schuster, Phil. Trans. 170. p. 41. 1879.

oder jene Spuren fremder Gase beigemischt sind, das Kathodengefälle zwischen den obigen Zahlen variirt, d. h. um 54 Proc. des kleineren Werthes. Für Aluminiumkathoden ergaben sich unter gleichen Bedingungen die Werthe 230 und 330, also ein Unterschied um 44 Proc. des kleineren Werthes.

Dieses Resultat scheint mir von Bedeutung zu sein; es zeigt, dass weder aus den vorliegenden, noch auch, wie wohl hinzugefügt werden darf, aus irgend welchen anderen bis jetzt angestellten Versuchen auf das Kathodengefälle in einem absolut reinen Gase auch nur ein approximativer Schluss geführt werden kann; dass also die Frage nach dieser Grösse noch eine gänzlich offene ist.

Die hier in Frage kommenden Beimengungen fremder Gase sind freilich in Bezug auf ihre Messbarkeit sehr klein zu nennen; man darf aber nicht vergessen, dass sie bei den kleinen angewandten Gasdrucken von 1—2 mm Quecksilber einen nicht unerheblichen Bruchtheil des Gasgemisches bilden können. Betrüge z. B. der Partialdruck einer fremden Beimengung 0,001 mm Quecksilber, so machte sie $\frac{1}{2}$ —1 pro Mille des ganzen Gasinhaltes aus. Erinnert man sich nun, wie bedeutend durch procentisch noch viel kleinere Beimengungen das electrische Verhalten eines Electrolyten wie des Wassers geändert wird, so erscheinen die erhaltenen Resultate weniger auffällig.

§ 20. Im § 15 wurde gezeigt, dass in schwach feuchtem Stickstoff das Kathodengefälle durch Anwendung des Stromes keine oder nur unbedeutende Aenderungen erleidet.

Lässt man ferner Röhren mit schwach feuchtem Stickstoff — d. h. ohne Verbindung mit einem Trockenmittel — abgeschlossen stehen, so erfährt in ihnen das Kathodengefälle auch in längeren Zeiträumen nur sehr unbedeutende Aenderungen. So wurden am 8. November von zwei Röhren, 4,2 cm lichtweit und 15 cm lang, die eine mit einer 0,2 cm starken Platin-, die andere mit einer ebenso starken Aluminiumkathode, beide ferner mit den entsprechenden Anoden und Sonden-drähten versehen, mit Stickstoff von 1,2 mm Druck gefüllt, von der Pumpe abgeschmolzen und nun vier Monate lang beobachtet. Etwa am 14. November war das Kathodengefälle

in beiden Röhren constant geworden und zeigte am Aluminium den Werth 230, am Platin den Werth 260 Volts. Im Mittel aus vielen kaum um 1% voneinander abweichenden Bestimmungen ergab sich das Kathodengefälle:

	am Aluminium	am Platin
14. November	230	260
Zweite Hälfte November .	228	256
December	231	256
Januar	233	260
Februar.	233	261

Die Stromintensität bei diesen Bestimmungen betrug 700—1200 Mikroampères.

Die Angaben für Aluminium sind völlig genau und nicht mit der am Platin etwas hervortretenden, im § 8 besprochenen Unsicherheit behaftet.

Wegen dieser Constanz des Kathodengefalles in schwach feuchtem Stickstoff eignen sich Versuche mit diesem Gasinhalt zur Beantwortung einiger das Kathodengefälle betreffenden Fragen.

§ 21. Solange das Glimmlicht hinreichend weit von der Röhrenwand entfernt bleibt, ist das Kathodengefälle unabhängig von der Röhrenweite. Dies zeigt Tab. III. p. 558, in welcher Rohr I 3,1 cm, Rohr II 4,7 cm lichtweit ist. Kathodengefälle e und Länge l des Glimmlichts sind in beiden Röhren gleich, dabei ist das positive Gefälle $E - e$ in dem engeren Rohr grösser, als in dem weiteren. Die Dicke des Glimmlichts betrug etwa 0,8 cm.

§ 22. Das Kathodengefälle ist weiter unabhängig von der Drahtdicke. Dies zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle VI.

Stickstoff $p = 1,30$. Platin $\left\{ \begin{array}{l} P: D = 0,2, \\ p: D = 0,13. \end{array} \right.$

	Rohr II						Rohr III							
	P_1			p_1			P_2				p_2			
	e	$E - e$	l	e	$E - e$	l	e	$E - e$	l	e	$E - e$	l	i	
Gleich nach Fällung	308	45	23	306	40	33	322	55	32	304	55	42	711	
17 ^h R	298	40	21	295	40	30	294	49	28	290	52	34	678	
24 ^h R	288	40	22	290	40	24	282	55	26	282	52	33	627	

In die Röhren II und III sind je zwei Platinkathoden P und p von bezüglich 0,2 und 0,13 cm Dicke eingesetzt. Gleich nach der Füllung mit trockenem Stickstoff sind in Rohr III die Werthe von e bei P_2 und p_2 allerdings erheblich verschieden. Solche Verschiedenheiten trifft man oft auch an Drähten gleicher Dicke an, sie gleichen sich aber in der Regel aus, wenn die Drähte hinreichend lange in dem Gase verweilen. Es scheint sich mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen Gas und Metall herzustellen. 41 Stunden nach Abschluss der Röhren von den Trockenapparaten ist e für P_2 und p_2 genau gleich, für P_1 und p_1 nicht um 1% verschieden gefunden. Unterschiede in der Länge des Glimmlichts, wie sie sich hier an den Drähten P_1 und P_2 ohne angebbaren Grund zeigen, kommen öfter vor. Das Kathodengefälle ist in diesem Fall noch nicht auf den Werth von ungefähr 260 Volts gesunken, welcher als der schwach feuchten Stickstoff entsprechende bezeichnet wurde. Je nachdem zu Anfang des Versuchs das Rohr mehr oder weniger trocken ist, dauert es nämlich längere oder kürzere Zeit, bis jener Werth sich herstellt. So ergab sich bei einem anderen Versuch für einen Druck von 1,6 mm das Kathodengefälle:

18 ^h nach Abschluss vom Trockenapparat	284
nach weiteren 24 ^h	280
„ „ 12 Tagen	263

Anders als drahtförmig gestaltete Kathoden habe ich nicht untersucht.

§ 23. Es wurde schon § 9 erinnert, dass nach Hittorf das normale Kathodengefälle unabhängig von der Stromstärke ist. Zuweilen findet man allerdings bei Vergrößerung der Stromstärke und damit der Länge des Glimmlichts das Kathodengefälle zuerst wachsend; nach einigen Minuten geht es aber in der Regel auf den anfänglichen Werth zurück. Die anfängliche Steigerung rührt wohl daher, dass neue Partien der Kathode in das Glimmlicht hineingezogen wurden, und das Gleichgewicht zwischen diesen Partien und dem Gase noch nicht erreicht war (§ 22). Die kleinen bleibenden Unterschiede von einigen Procenten, die man zuweilen bei

verschiedenen Stromstärken erhält, dürften secundären Ursachen, insbesondere Temperaturänderungen bezüglich durch solche bedingten Aenderungen in dem Gleichgewicht zwischen Metall und Gas zuzuschreiben sein.

§ 24. Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Kathodengefälles vom Druck des Gases eignet sich schwach feuchter oder trockener Stickstoff begreiflicherweise schlecht. Indem ich bei trockenem Stickstoff gleich nach Einfüllen des Gases möglichst schnell von grösseren zu kleineren Drucken überging, fand ich an einer Aluminiumkathode, als der Druck von 5,8 auf 1,1 mm erniedrigt wurde, das Kathodengefälle stufenweise von 257 auf 250 Volts abnehmend. Zur Untersuchung dieses Punktes eignen sich besser Versuche in trockenem Wasserstoff, welche für Aluminiumkathoden sehr nahe Unabhängigkeit des Kathodengefälles vom Druck ergaben (§ 34). Für Kathoden aus anderem Material fand ich das Kathodengefälle mit abnehmendem Druck etwas zunehmend, aber auch nur wenig variabel.

Das Kathodengefälle ist nun die Arbeit, welche im negativen Glimmlicht für jede Einheit übergehender Electricitätsmenge von den electricischen Kräften geleistet wird. Diese Arbeit ist nach Vorstehendem bei unendlich langer Kathode (§ 9) unabhängig von der Stromstärke, bei hinreichend grosser Röhrenweite unabhängig von dieser, unabhängig von der Drahtdicke und mit dem Druck des Gases in einigen Fällen garnicht, in anderen nur wenig variabel.

§ 25. Ueber die Beziehung des Kathodengefälles zu der chemischen Natur der Kathode habe ich einige Versuche in schwach feuchtem Stickstoff gemacht. Es wurden die beiden Röhren II und III (§ 6) benutzt, die gemeinschaftlich gefüllt und sodann voneinander und von den Trockenapparaten abgeschlossen wurden. Jede enthielt als Kathoden einen Platindraht (P, P') und einen Draht aus dem anderen mit dem Platin zu vergleichenden Material (M, M'). Der Strom wurde jedesmal durch beide Röhren hintereinander geleitet, also zuerst etwa durch P, M' , sodann durch P', M als Kathoden, und es wurden jedesmal die Werthe e, E, l gemessen. Auf diese Weise gewinnt man zugleich ein Urtheil darüber, in-

wieweit zufällige, d. h. nicht controlirbare Unterschiede verschiedener Drahtstücke einer Sorte das Kathodengefälle beeinflussen. Es wurden Pt, Al, Zn, Cu, Fe geprüft. Ich setze die Versuche in der Reihenfolge, in welcher ich sie anstellte, hierher. Jede Versuchsreihe wurde über mehrere Tage erstreckt, damit der stationäre Zustand sich herstellte. Nach jeder Reihe constatirte ich, dass der Apparat dicht gehalten hatte. Der Druck betrug überall 1,2—1,3 mm. Sichtbare Veränderungen der Kathoden durch den Strom traten kaum ein; nur die Kupferkathoden zeigten sich hinter der Stelle, an welcher das Glimmlicht gewirkt hatte, etwas angelaufen.

Tabelle VII.

Stickstoff $p = 1,19$. Platin $D = 0,2$. Zink $D = 0,21$.

	Rohr II							Rohr III						
	P_1			Zn_1				P_2			Zn_2			
	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	i_{P_1, Zn_2}	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	i_{Zn_1, P_2}
Gleich nach Füllung	311	53	30	288	50	32	780	294	52	33	281	61	30	796
3 ^b R	282	49	31	275	48	29	780	290	52	35	275	60	34	780
39 ^b S. an $P_1 Z_2$	286	51	33	—	—	—	—	—	—	—	268	63	32	—
18 ^b R	268	59	28	272	40	27	711	264	54	28	263	59	25	762
32 S. an $Z_1 P_2$	264	40	25	265	37	25	745	267	56	34	263	61	32	745
20 ^b R	266	37	24	265	33	21	671	265	44	27	260	53	21	678
70 S. an $Z_1 P_2$	259	38	23	262	35	19	644	268	48	28	258	56	25	644
3 ^b R	261	38	27	262	34	25	678	263	42	28	257	53	28	678

Tabelle VIII.

Stickstoff $p = 1,34$. Platin $D = 0,2$. Aluminium $D = 0,2$.

	Rohr II						Rohr III							
	P_1			Al_1			P_2			Al_2			i	
	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l		
1^b S. an $P_1 Al_2$	262	39	21	233	35	16	279	44	25	235	—	17	593	
24^b R	265	40	22	232	35	16	267	48	25	236	47	21	627	
15^b R	258	45	25	224	35	20	265	51	30	230	42	26	942	
40^b S. an $Al_1 P_2$	258	42	24	225	33	18	259	42	26	225	40	21	914	
22^b R	254	41	—	221	33	18	261	47	30	226	41	—	908	
70^b S. an $Al_1 P_2$	259	42	22	223	36	17	259	42	27	225	38	21	861	
	256	41	19	221	33	16	260	48	27	226	39	20	857	

Tabelle IX.

Stickstoff $p = 1,17$. Platin $D = 0,2$. Kupfer $D = 0,2$.

	Rohr II						Rohr III							
	P_1			Cu_1			P_2			Cu_2				
	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l		
$4^b R$	316	55	33	288	62	35	292	47	33	279	66	32	661	
$20^b R$	292	51	32	278	66	33	286	44	33	273	55	31	678	
$24^b R$	283	45	30	272	53	32	271	42	29	260	49	27	711	
$24^b R$	267	44	28	259	49	30	267	41	28	257	48	27	711	
$70^b S. an P_1 Cu_2$	268	50	28	253	56	27	263	48	25	257	53	27	678	
$22^b R$	264	53	28	255	56	30	263	48	28	255	53	28	881	
$1^b S. an P_1 Cu_2$	265	59	29	254	62	26	262	50	26	253	55	28	755	
$3^b R$	261	61	—	252	60	28	263	50	28	249	62	—	762	
$18^b R$	263	60	25	254	60	24	263	51	24	256	55	23	668	

Tabelle X.

Stickstoff $p = 1,32$. Platin $D = 0,2$. Stahl $D = 0,2$.

	Rohr II						Rohr III							
	P_1			Fe_1			P_2			Fe_2				
	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l	e	$E-e$	l		
$22^b R$	305	66	33	290	60	38	275	86	36	280	85	39	796	
$24^b R$	268	62	28	273	53	28	272	71	31	273	65	31	892	
$24^b R$	263	60	26	262	57	24	266	75	24	266	53	26	872	
$24^b R$	260	55	—	263	50	—	265	74	—	267	65	—	892	
$68^b S. an P_1 S_2$	261	66	25	263	53	24	264	67	25	270	49	25	897	
$24^b R$	257	49	—	262	41	22	263	72	25	266	59	—	892	

Man sieht aus den Tabellen:

1. dass, wie schon früher erwähnt, die besonders bei Platin beobachteten anfänglichen Unterschiede in den Werthen von e für verschiedene Exemplare einer Drahtsorte sich mit der Zeit mehr und mehr ausgleichen und schliesslich fast ganz verschwinden,

2. dass nennenswerthe Unterschiede in den Werthen von e für Pt, Zn, Fe sich nicht ergeben,

3. dass in schwach feuchtem Stickstoff e für Kupfer etwa um 3 Proc., für Aluminium etwa um 15 Proc. kleiner als für Platin gefunden wurde.

Die Aenderungen in den Werthen von e , welche durch längere Einwirkung des Stromes zuweilen eintreten, sind, obwohl von einer gewissen Regelmässigkeit, doch überall so

klein, dass eine Discussion derselben vorläufig nicht am Platze zu sein scheint.

§ 26. Ich habe auch einige Versuche mit Graphitkathoden, nämlich runden 0,2 cm dicken Faber'schen Bleistiften gemacht. Zur Vermeidung der Diffusion der atmosphärischen Luft durch den Graphit darf kein Theil desselben in die Luft hineinragen; der Stift ist an einer Auskehlung mit Platindraht umwickelt, welcher durch die Siegellackkittung hindurchgeht und die Leitung vermittelt. Gebraucht man harte Stifte (Faber Nr. 5) als Kathoden, so blitzen Lichtpünktchen an ihnen auf, man sieht glühende Kohletheilchen nach vielen Richtungen hin fortgeschleudert und hie und da an der Glaswand reflectirt¹⁾; das Telephon kommt dabei nicht zur Ruhe. Bei weichen Stiften (Faber Nr. 2) sieht man kein Fortschleudern von glühenden Kohletheilchen und erhält den Strom continuirlich. Nach längerer Einwirkung desselben ändert sich aber die Farbe des Glimmlichts in ein bläuliches Weiss um, und werden im Spectroskop die Felder des CO sichtbar; die Pumpe zeigt dann einen erheblichen Druckzuwachs an. Die Resultate der folgenden Tabelle haben daher nur eine geringe Bedeutung. Es sind nur die Werthe des Kathodengefälles verzeichnet.

Tabelle XI.

Stickstoff $p = 1,17$. Platin $D = 0,2$. Graphit $D = 0,2$.

	Rohr II		Rohr III		i
	P_1	K_1	P_2	K_2	
45' S.	325	259	287	270	711
24 ^b R	274	—	—	—	711
24 ^b R	272	254	268	250	711
24 ^b R	265	256	273	256	678
90' S. an $P_1 K_2$	268	256	270	271	610

Der ursprüngliche Druck betrug 1,17 mm. Als nach Beendigung des Versuchs Rohr II gegen die Pumpe geöffnet wurde, zeigte jene einen Druck von 1,22 mm an; als auch Rohr III, in welchem der Strom längere Zeit an der Kohle gewirkt hatte, geöffnet wurde, einen Druck von 1,28.

1) Man vgl. eine ähnliche Beobachtung von Crookes an Erbinerde, Beibl. 5. p. 512. 1881.

Dort, wo das Glimmlicht an den Graphitkathoden gewirkt hat, sind diese matt geworden.

Grössere und interessantere Unterschiede des Kathodengefälles, als im Stickstoff, ergeben sich für Kathoden aus verschiedenem Material in Wasserstoff; ich gehe nun zu dem Verhalten dieses Gases über.

§ 27. Wasserstoff wurde aus dem Zink, welches im Handel als chemisch reines vorkommt, und angesäuertem Wasser bereitet, das auf 1 l destillirtes Wasser 80 ccm reine Schwefelsäure enthielt. Die Flüssigkeit wurde durch längeres Auskochen von Luft möglichst befreit; ferner wurde im oberen Behälter des Kipp'schen Apparates zur Vermeidung der Diffusion der Luft eine Wasserstoffatmosphäre hergestellt und diese von der Luft abgeschlossen. Trotz dieser und anderer Vorsichtsmaassregeln kam das Stickstoffspectrum erster Ordnung in dem Gase nicht zum Verschwinden. Das Gas passirte zunächst zur Beseitigung von Phosphor und Arsen zwei Liebig'sche Kugelapparate mit Kaliumpermanganatlösung gefüllt, sodann zwei ungefähr 50 cm lange Röhren, von denen die eine Stücke kaustischen Kalis, die andere abwechselnde Schichten von Phosphorsäureanhydrid und Glasperlen enthielt. Ohne Einschaltung des Kaliumpermanganats bildete sich durch die Einwirkung des Stromes auf den Kathoden ein wohl von *P* oder *As* herrührender Anflug, welcher die Versuche störte. Das Kaliumpermanganat wird nach einigen Tagen durch den Wasserstoff gänzlich entfärbt; nichtsdestoweniger zeigte sich auch dann noch die Vorlage ausreichend, um die störenden Substanzen abzuhalten.

§ 28. Es ergab sich zunächst, dass beim Wasserstoff Beimengung einer sehr kleinen Menge Wasserdampfes — entgegen dem beim Stickstoff beobachteten Verhalten — das Kathodengefälle in die Höhe treibt. Am einfachsten weist man dies nach, indem man mit den Versuchsröhren zwei durch Hähne verschliessbare Ballons verbindet, von denen der eine das nach der Formel $\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellte Gemisch von Schwefelsäure und Wasser (§ 12), der andere Phosphorsäureanhydrid enthält. Je nachdem alsdann der schwache Wasserdampfdruck hergestellt oder fortgenommen wird, erhält

man grösseres oder kleineres Kathodengefälle. Die folgende Tabelle zeigt dies für Pt, Al, Mg; bis zur gehörigen Trocknung, resp. Durchfeuchtung des Gases musste, wie man sieht, längere Zeit gewartet werden.

Tabelle XII.

Wasserstoff $p = 2,3$.Platin $D = 0,2$. Aluminium $D = 0,2$. Magnesium $D = 0,17$.

	Rohr II						Rohr III						
	P_1			P_2			Al			Mg			
	e	E	$E-e$	e	E	$E-e$	e	E	$E-e$	e	E	$E-e$	
Gleich nach Füllung von Phosphors. ab- gesperrt, mit SO_3 + $2\text{H}_2\text{O}$ verbunden	341	382	41	330	372	42	220	254	34	195	231	36	1033
n. $\frac{1}{2}^h$ R	344	387	43	351	391	40	221	255	34	207	243	36	993
15 ^h R	352	400	48	356	401	45	236	—	—	—	—	—	1045
Von $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ abge- sperrt, mit Phos- phors. verbunden													
n. 1 ^h R	338	381	43	340	381	41	211	244	33	—	—	—	1067
5 ^h R	329	370	41	330	370	40	206	239	33	200	233	33	1146

Lässt man daher ein mit Wasserstoff gefülltes, von Trockenmitteln abgesperrtes Rohr stehen, so wächst das Kathodengefälle mit der Zeit durch den von den Wänden sich ablösenden Wasserdampf mehr oder weniger, je nachdem das Rohr mehr oder weniger gut getrocknet war.

In trockenem Wasserstoff findet eine Steigerung des Kathodengefalles durch den Strom anscheinend nur dann statt, wenn durch denselben occludirte Gase aus den Electroden freigemacht werden (§ 33 u. f.).

§ 29. Nachdem dieses festgestellt war, wurde der Wasserstoff in möglichst trockenem Zustande angewandt, indem stets ein Phosphorsäureballon mit dem Versuchsrohr in Verbindung blieb.

Es ergab sich nun, dass, wenn der Wasserstoff auf einen gewissen Grad der Reinheit gebracht wird, dann dem röthlichen negativen Glimmlicht α ein ähnlich gestaltetes β sich superponirt, das aber kürzer, dicker und von grüner Farbe ist (Fig. 5). Dasselbe tritt bei höheren (10 mm), wie bei

tiefere Drucken auf, dehnt sich bei fortschreitender Verdünnung bei constanter Stromstärke in die Dicke und Länge aus, bleibt aber dabei immer kürzer und dicker, als das andere. Im Spectralapparat konnte ich in diesem Licht nur die zwei Linien der Wellenlängen 546 und 436 erkennen, welche dem Quecksilber angehören. Es ist schon hiernach sehr wahrscheinlich, dass jenes grüne superponirte Glimmlicht vom Hg-Dampf herrührt; zur Gewissheit wird dies dadurch, dass, wenn die Gegenwart des Hg-Dampfes ausgeschlossen wird, das grüne Licht fehlt. Den Hg-Dampf hielt ich nach Cornu¹⁾ von dem Versuchsrohr ab, indem ich zwischen dasselbe und die Pumpe zwei 2,2 cm weite verticale U-Röhren einschaltete, welche in den inneren einander zugekehrten Schenkeln auf etwa 30 cm Länge mit Stücken möglichst reinen Schwefels, in den äusseren voneinander abgekehrten Schenkeln mit gereinigten Kupferdrehspähnen angefüllt waren. Der Schwefel hält das Hg, das Kupfer den Schwefeldampf ab. Nach Einschaltung dieser Röhren fiel jenes grüne Licht fort, und war die Hg-Linie in dem Spectrum des negativen Glimmlichtes nur sehr schwach erkennbar.

§ 31. Auf das Kathodengefälle hat die Gegenwart des Hg-Dampfes und das grüne Licht keinen merklichen Einfluss, obgleich dann die Hg-Linien bei weitem die hellsten im Spectrum sind.

Dagegen wird die Oberfläche der Aluminiumkathode, besonders bei starker Verdünnung des Gases, in Gegenwart von Hg-Dampf verändert.

Bei den zahlreichen Versuchen, welche ich in nahezu Hg-freiem Wasserstoffgas mit polirten Aluminiumkathoden anstellte, habe ich niemals eine Veränderung derselben durch den Strom bemerken können. Wenn aber solche Aluminiumkathoden in Gegenwart von Hg-Dampf längere Zeit den Strom geleitet haben, so zeigen sie in der Regel, an die feuchte Luft gebracht, zunächst einen gelblich weissen Anflug, und nach einiger Zeit sieht man hier und da weissliche Haarwülste aus dem Draht hervorwachsen.

1) A. Cornu, Journ. de phys. (2) 5. p. 100. 1886.

Dieselbe Erscheinung erhält man in verstärktem Maasse, wenn man einen amalgamirten Aluminiumdraht — amalgamirt etwa durch Eintauchen in Quecksilber unter Kalilauge und darauf folgendes Abreiben — der Luft aussetzt.¹⁾ Es scheint daraus zu folgen, dass Aluminiumkathoden unter Einwirkung des Stromes Quecksilberdampf aufnehmen.

Ich habe in einem besonderen Versuche zwei Röhren mit Aluminiumkathoden versehen und dem Inhalt der einen Röhre Quecksilberdampf beigemengt, indem ich in den Phosphorsäureballon derselben ein Fläschchen mit Quecksilber hängte; der Inhalt der anderen Röhre wurde quecksilberfrei gehalten. Die Kathoden beider Röhren wurden demselben Strome unter denselben Verhältnissen ausgesetzt. Nur in dem Hg-haltigen Gase zeigten sich die Drähte in der beschriebenen Weise verändert. Die Aufnahme des Hg-Dampfes erfolgt besonders energisch bei kleineren Drucken (etwa 0,25 mm) und wurde sowohl im H-, wie im N-Vacuum beobachtet.

Nach Hittorf wird die Oberfläche des Aluminiums durch das negative Glimmlicht aufgelockert. „Fast immer bedecken sich Drähte dieses Metalls, welche in verdünnten Medien längere Zeit als Kathode gedient haben, auf grösseren oder kleineren Strecken der Oberfläche mit weissen Haaren von Thonerde, wenn die Luft zugelassen wird. Diese Oxydirbarkeit bei niederer Temperatur besitzt bekanntlich das fein zertheilte Metall.“²⁾ Bei den Hittorfschen Versuchen war der Hg-Dampf nicht abgehalten; es ist daher möglich, dass die von Hittorf beobachtete Erscheinung vom Hg-Dampf herrührt.

§ 32. Man könnte meinen, dass das § 29 beschriebene grüne Glimmlicht zum Theil von Hg herrührt, das an der Aluminiumoberfläche aufgenommen ist. Dies ist indessen nicht der Fall; denn wenn das Gas auf den erforderlichen Grad der Reinheit gebracht ist, tritt das grüne Licht an Kathoden auf, an welchen vorher noch gar kein Strom ge-

1) A. P. Laurie, Phil. Mag. (5) 22. p. 214. 1886.

2) W. Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 23. 1869.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXI.

wirkt hat, die also noch kein Hg aufgenommen haben. Ferner wird das grüne Licht bedeutend abgeschwächt, wenn man die Phosphorsäurekugel in Kältemischung stellt, und tritt wieder stärker hervor, wenn nach Entfernung der Mischung die Kugel wieder Zimmertemperatur angenommen hat.

In welcher Beziehung das in mehrfacher Hinsicht räthselhafte grüne Licht zu dem electrischen Strome steht, muss hier gänzlich unentschieden bleiben.

Sämmtliche im Folgenden beschriebenen Versuche wurden in nahezu Hg-freiem Wasserstoff angestellt.

§ 33. Ein mit Aluminiumkathoden versehenes Versuchsröhr wurde mit trockenem Wasserstoff gefüllt, auf einen kleinen Druck evacuirt und das Kathodengefälle genommen. Dann wurde bis zu einem sehr kleinen Druck ausgepumpt, indem dabei zur Befreiung der Kathode von occludirten Gasen der Strom fortwährend an derselben wirkte. Das Freiwerden occludirten Gases, das, durch den Strom leuchtend gemacht, Felder des *CO* im Spectralapparat zeigte, konnte durch Druckmessung an der Pumpe verfolgt werden. Es wurde hierauf frischer Wasserstoff eingeleitet, ausgepumpt, wieder das Kathodengefälle genommen und dabei auch die Veränderung desselben mit der Zeit beobachtet. Die folgende Tabelle enthält die Resultate einer solchen Versuchsreihe.

Tabelle XIII.

Wasserstoff. Röhr IV. Aluminium $D = 0,2$.

	<i>p</i>	<i>e</i>	<i>E</i>	<i>E - e</i>	<i>i</i>
Füllung 1	3,8	201	247	46	—
„ 2	3,6	186	230	44	1250
18 ^h R	„	197	239	42	1150
Füllung 3	3,8	188	233	45	1420
4 ^h R	„	190	236	46	„
1 ^h S.	„	200	246	46	„
18 ^h R	„	201	244	43	1390
Füllung 5	1,85	191	231	40	1360
14 ^h R	„	191	230	39	1290
Füllung 6	6,6	188	268	80	3220
16 ^h R	„	189	268	79	3620

Aus diesen und ähnlichen Versuchen geht hervor:

1. Dass bei den ersten Füllungen auch ohne längere Einwirkung des Stromes Zunahme des Kathodengefalles mit der Zeit erfolgt, und dass diese Zunahme durch die Einwirkung des Stromes auf die Kathode beschleunigt wird.

2. Dass aber, je öfter die Füllung erneut, und je mehr die Kathode von occludirten Gasen befreit wird, desto geringer jene Veränderungen des Kathodengefalles mit der Zeit werden.

Bei der fünften Füllung der obigen Versuchsreihe, ist bei 1,85 mm Druck in 14 Stunden gar keine Veränderung eingetreten. Es ist kein Zweifel und wird weiter unten durch andere Versuchsreihen bestätigt, dass die Steigerung des Kathodengefalles ihren Grund in kleinen Mengen frei werdender fremder Gase hat, die hauptsächlich aus den Electroden stammen, und deren Freiwerden durch den Strom befördert wird.

§ 34. Da es nun nach dem Vorstehenden durch das beschriebene Reinigungsverfahren gelingt, das Kathodengefälle längere Zeit hindurch constant zu erhalten, so kann man für diesen Fall den Einfluss des Druckes auf das Kathodengefälle ziemlich sicher untersuchen, wenn man die Versuche bei verschiedenen Drucken möglichst schnell hintereinander macht. Das Kathodengefälle ergibt sich dann nach der folgenden Tabelle nahe unabhängig vom Druck.

Tabelle XIV.

Wasserstoff. Rohr IV. $D = 0,2$.

Vierte Füllung.

p	e	$E - e$	i
9,5	191	139	6140
6,4	190	103	4740
4,4	190	70	4810
3,0	189	50	2640
1,79	191	40	1730
1,20	192	39	1960
0,80	191	39	508

Je reiner das Wasserstoffgas wird, destomehr geht nach § 33 das Kathodengefälle hinunter; bei dem höchsten Grad

der Reinheit, den ich in meinem Apparat erreichen konnte, zeigt Aluminium hier ungefähr den Werth 190 Volts des Kathodengefälles. Bei anderen Metallen scheint das Kathodengefälle mit abnehmendem Druck etwas zuzunehmen, wie aus den folgenden Paragraphen hervorgeht; es werden indess hier die Versuche durch verschiedene Nebenumstände mehr als bei Aluminium gestört.

§ 35. Wichtiger für den Ursprung des Kathodengefälles als die Beziehung zum Druck scheint mir die Veränderung des Kathodengefälles zu sein, welche der Strom, im Wasserstoff längere Zeit angewandt, bei gewissen Metallen dadurch hervorbringt, dass er die Oberfläche der Metalle verändert.

Nachdem ich durch vorläufige Versuche diese Veränderung erkannt hatte, habe ich zu möglichst sicherer Feststellung dieses Verhaltens im allgemeinen in demselben Rohr zwei Kathoden aus demselben Metall angewandt und eine derselben der Einwirkung des Stromes unterworfen, während an der anderen der Strom nur so lange wirkte, als für die Messung nothwendig war. Es waren also beide Kathoden stets von demselben Gase umgeben, und die Vergleichung der beiden ergab die Wirkung längerer Stromdauer auf die Oberfläche.

Bezüglich dieser Wirkung lassen sich die Metalle in drei Gruppen theilen, von denen die erste die edlen Metalle (Pt, Ag) umfasst, die zweite Gruppe bilden die Metalle mit mässiger Verwandtschaft zum Sauerstoff (Zn, Fe, Cu), welche durch den Strom leicht zerstäubt werden, in die dritte gehören die Metalle mit grosser Verwandtschaft zum Sauerstoff (Al, Mg), welche durch Ströme mässiger Stärke, wie sie hier angewandt wurden, nicht merklich zerstäubt werden.

§ 36. Die folgende Tabelle enthält die mit Pt angestellten Versuche.

Tabelle XV.

Wasserstoff. Rohr V. Platin $D = 0,2$.

Erste Füllung.

	P_2				P_1		
	p	e	$E - e$	i	e	$E - e$	i
	9,8	317	116	3940	—	—	—
	6,3	319	71	2070	—	—	—
	4,2	322	51	1860	—	—	—
	2,8	329	43	1290	—	—	—
	1,8	331	42	644	329	—	—

Zweite Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an P_2 geschlossen.

	9,2	297	98	3360	—	—	—
	6,0	299	71	3390	—	—	—
	4,0	301	49	2170	—	—	—
	2,6	303	39	1390	—	—	—
16 ^h R	"	313	38	1290	—	—	—
nach kurzem starken Strom an P_1	"	321	42	1390	321	43	1390
nach 35' S. an P_2	"	326	41	1320	325	45	1290
" 15' R	"	328	42	—	327	44	—
Evacuiert ohne Strom u. frisches Gas zugelassen	2,3	314	37	1320	314	42	1290
22 ^h R	"	315	38	1220	315	40	1220

Dritte Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an P_2 geschlossen.

	9,5	297	106	3620	295	113	3620
	6,2	298	80	3760	299	77	3720
	4,1	298	53	2000	299	51	2030
	2,8	304	44	2000	307	43	2000
	1,72	308	38	1320	308	42	1290
14 ^h R	"	316	38	1250	313	43	1220
39' S. an P_1	"	320	40	1190	323	40	1190
12' R	"	321	39	1190	322	40	1190

Vierte Füllung, beim Auspumpen wurde kein Strom angewendet.

	2,7	316	41	1220	313	37	1220
	9,3	297	91	3390	294	97	3360
14 ^h R	"	297	93	3120	296	92	3120
38 ^h R	"	300	92	3360	297	97	3360
72 ^h R	"	303	89	2400	301	91	2440

Diese Tabelle zeigt, dass die Platinoberfläche durch die Anwendung des Stromes in Bezug auf das Kathodengefälle nicht verändert wird. Denn die Kathode P_1 , an welcher der Strom nur äusserst wenig gewirkt hat, ergibt dasselbe Kathodengefälle als die Kathode P_2 . Die Reihe zeigt ferner

die Erhöhung des Kathodengefälles durch Freiwerden occludirter Gase (zweite und dritte Füllung) und scheint endlich zu lehren, dass das Kathodengefälle hier mit abnehmendem Druck etwas zunimmt. Wo die Angaben über e fehlen, war der Strom nicht continuirlich oder das Glimmlicht nicht normal.

§ 37. Folgende Tabelle enthält die Resultate für Silber.

Tabelle XVI.

Wasserstoff. Rohr IV. Silber. $D = 0,22$.

Erste Füllung.

	p	S_2			S_1		
		e	$E - e$	i	e	$E - e$	i
	9,4	271	—	3050	274	—	3050
	6,2	295	—	8020	307	—	7020
	4,1	303	—	3180	308	—	2920
	2,8	310	—	1490	306	41	1560
	1,9	314	—	—	304	—	—

Zweite Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an S_2 als Kathode geschlossen.

	10,7	286	159	7280	279	127	3520
	7,1	290	92	3010	286	—	—
	4,8	294	82	4270	292	—	—
	3,2	301	50	1730	—	—	—
	1,98	308	51	1150	—	—	—
14 ^h R	"	309	56	1050	—	—	—

Dritte Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an S_2 als Kathode geschlossen.

	10,5	287	142	6140	—	—	—
70' R	"	288	140	6000	—	—	—
	6,9	291	86	3160	—	—	—
	4,7	296	62	2370	—	—	—
	3,1	301	51	2070	299	45	1520
nach starkem kurz.							
Strom an S_1	"	308	47	1460	—	—	—
18 ^h R	"	308	47	1630	300	44	1630

Auch hier zeigt die Kathode S_2 , nachdem sie längere Zeit hindurch der Wirkung des Stromes unterworfen war, dasselbe Kathodengefälle, wie die nur wenig gebrauchte Kathode S_1 .

§ 38. Das charakteristische Verhalten der Metalle der zweiten Gruppen tritt beim Zink hervor.

Tabelle XVII.

Wasserstoff. Rohr IV. Zink. $D = 0,21$

Erste Füllung.

	Zn_2			Zn_1		
	p	e	$E - e$	i	$E - e$	i
	8,2	224	—	4060	—	—
	5,6	226	—	4370	244	4330
	3,8	234	—	—	—	—
	2,4	234	—	2200	—	—
	1,59	232	—	1290	—	—
	1,06	241	—	914	—	—

Zweite Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an Zn_2 geschlossen.

10,2	271	148	6900	—	—	—
6,9	271	87	3010	—	—	—
4,7	271	75	2920	—	—	—
3,2	274	—	1490	—	—	—
1,93	279	73	881	207	39	982
1,32	—	—	—	223	34	982

Dritte Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an Zn_2 geschlossen.

9,4	280	117	3590	213	—	—
6,1	282	97	3390	—	—	—
4,1	284	71	1390	213	—	4910
2,7	—	—	—	213	—	2540
1,77	—	—	—	209	—	1020
1,18	—	—	—	217	—	780
12 ^h R	—	—	—	212	40	576

An der Kathode Zn_2 ergibt sich das Kathodengefälle bei der ersten Füllung zu etwa 230. Nachdem diese Kathode im Vacuum längere Zeit dem Strom ausgesetzt war, ist bei der zweiten Füllung das Kathodengefälle zu etwa 270 gefunden; die andere Kathode Zn_1 , welche dem Strom nicht ausgesetzt war, hat das kleinere Kathodengefälle 207—223 beibehalten. Nochmalige Wirkung des Stromes im Vacuum an Zn_2 hat das Kathodengefälle an ihr auf 280 gesteigert, während es bei Zn_1 auf dem Werth 213 geblieben ist.

Die Ursache dieses Verhaltens scheint folgende zu sein. Es ist kaum zweifelhaft, dass ein Draht aus dem an der Luft oxydirbaren Zink, auch nach dem Poliren und Abreiben, mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt ist. Indem nun der Strom die Zinkkathode zerstäubt, wird diese Oxydschicht fortgeschafft, im Wasserstoff nicht wieder erneuert und so eine reine Zinkoberfläche hergestellt; an dieser ist nach dem

Obigen das Kathodengefälle grösser, als an der oxydirten Oberfläche.

Mit dem Druck ist das Kathodengefälle bei Zink nur wenig variabel.

§ 39. Bei den folgenden Versuchen war in das Versuchsrohr eine Stahl- und eine Aluminiumkathode eingesetzt; die Beobachtung des Kathodengefalles an der letzteren sollte dazu dienen, die Reinheit des Gases zu beurtheilen (§ 35).

Tabelle XVIII.

Wasserstoff. Rohr IV.

Aluminium $D = 0,2$. Stahl $D = 0,17$.

Erste Füllung.

	p	St.			Al		
		e	$E - e$	i	e	$E - e$	i
	4,9	228	51	1120	201	55	1220
	3,5	236	43	1120	202	45	1190
	2,1	256	40	1120	200	44	1120
	1,39	266	40	1080	205	43	1120

Zweite Füllung, beim Abspumpen blieb der Strom am St. geschlossen.

	4,5	284	47	1220	200	50	1290
	3,1	287	41	1220	199	44	1290
28' R	"	286	—	—	—	—	—
	1,93	297	35	1190	202	39	1220
5' R	"	295	—	—	—	—	—
18' S.	"	290	41	1190	—	—	—
	1,31	305	43	1190	199	47	1220
20' R	"	306	—	—	—	—	—

Dritte Füllung, beim Abspumpen blieb der Strom am St. und auch theilweise am Al geschlossen.

	12,1	285	152	4810	—	—	—
	7,9	276	87	2270	194	—	2510
	5,6	279	64	2640	193	—	2710
	3,7	278	45	1630	193	—	1700
	2,4	283	38	1290	194	39	1390
	1,5	284	41	881	193	39	914

Vierte Füllung, beim Abspumpen blieb der Strom am St. und kurze Zeit auch am Al geschlossen.

	11,1	302	129	6170	—	—	—
	7,5	308	96	7310	195	—	—
	5,0	294	60	3900	—	—	—
	3,5	286	43	1930	—	—	—
	2,2	286	38	1190	194	—	1290
	1,39	287	41	847	—	—	—
15 ^b R	"	292	42	780	193	—	1250

Das Kathodengefälle am Stahl, ursprünglich 230, geht schon bei der ersten Füllung ziemlich rasch durch kurze Einwirkung des Stromes in die Höhe und erreicht bei der vierten Füllung und fortgesetzter Wirkung des Stromes den Werth 280—290.

Um die § 38 aufgestellte Ansicht über den Einfluss einer Oxydschicht zu prüfen, ersetzte ich die blanke Stahlkathode durch eine, welche ich durch vorsichtiges Erhitzen im Sandbade möglichst gleichförmig gelb anlaufen liess. Das Glimmlicht war an dieser Kathode völlig normal, und der Strom constant.

Tabelle XIX.

Wasserstoff. Rohr IV. Stahl, gelb $D = 0,17$.

Erste Füllung.

	<i>p</i>	St., gelb angelaufen			Al		
		<i>e</i>	<i>E-e</i>	<i>i</i>	<i>e</i>	<i>E-e</i>	<i>i</i>
18 ^b R	2,1	256	38	847	—	—	—
	1,3	249	40	1220	—	—	—
	3,8	234	43	1220	—	—	—
	„	242	44	1190	197	43	1220

Zweite Füllung.

	4,7	240	49	1250	195	50	1250
	3,3	238	50	2000	195	48	2070
	1,95	244	43	1150	195	40	1220
	1,32	249	41	847	193	43	914

Das Kathodengefälle hält sich hier auf dem tieferen Werth 240 Volts. Nach dem Versuch war die Oxydschicht gegen das Ende der Kathode hin durch Zerstäubung zum Theil entfernt.

Eine blau angelaufene Stahlkathode zeigte ungefähr dasselbe Kathodengefälle.

Tabelle XX.

Wasserstoff. Rohr IV. Stahl, blau $D = 0,2$.

Erste Füllung.

	<i>p</i>	St., blau angelaufen			Al		
		<i>e</i>	<i>E-e</i>	<i>i</i>	<i>e</i>	<i>E-e</i>	<i>i</i>
14 ^b R	1,9	256	39	847	200	35	881
	5,5	243	54	1490	197	57	1490
	„	248	51	1420	198	55	1460

§ 40. Es folgen die Resultate für Kupfer.

Tabelle XXI.

Wasserstoff. Rohr IV. Kupfer $D = 0,2$.

Erste Füllung.

	p	Cu_2			Cu_1		
		e	$E - e$	i	e	$E - e$	i
	2,2	270	122	1290	286	46	1290
	10,7	260	—	—	281	—	2400
Zweite Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an Cu_2 geschlossen.							
	6,4	306	91	4780	281	—	—
	4,3	309	59	2270	284	—	—
	3,0	314	46	1420	280	—	—
	1,85	319	48	1190	284	—	—
	1,24	328	96	644	289	—	—
15 ^b R	—	337	89	575	—	—	—
Dritte Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an Cu_2 geschlossen.							
	9,0	304	118	4710	—	—	—
	6,0	306	79	3150	—	—	—
	3,9	309	67	2710	—	—	—
	2,7	315	49	1520	—	—	—
	1,68	319	63	1150	—	—	—
	1,13	331	116	—	—	—	—
Vierte Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom theils an Cu_2 , theils und weniger an Cu_1 geschlossen.							
	2,6	315	43	949	317	38	982
	9,9	303	113	3220	303	113	3220
20' S. an Cu_2 .	"	305	113	3080	302	116	3080

Solange die Kathode Cu_1 dem Strom im Vacuum längere Zeit hindurch nicht ausgesetzt wurde, hält sich an ihr das Kathodengefälle auf 280, während die der Wirkung des Stromes unterworfenene Kathode Cu_2 den Werth 300—330 zeigt. Auf denselben Werth steigt das Kathodengefälle an Cu_1 , nachdem auch diese Electrode der Wirkung des Stromes ausgesetzt wurde (vierte Füllung).

§ 41. An allen Metallkathoden, an welchen der Strom die Oxydschicht durch Zerstäuben entfernt und dadurch das Kathodengefälle steigert, wird eine damit zusammenhängende Erscheinung beobachtet. Die normale Gestalt, welche das Glimmlicht an einer Kathode von gleichförmiger Oberflächenbeschaffenheit, z. B. einer Platinkathode dauernd zeigt, ist die der Fig. 6a. Diese Gestalt beobachtet man auch an Katho-

den aus Fe, Cu, Zn, wenn der Strom zuerst an ihnen geschlossen wird. Bei längerem Stromschluss fängt dann das Glimmlicht an, sich an der Spitze mehr und mehr zu verdicken (Fig. 6b) und zieht sich schliesslich ganz von derselben zurück (Fig. 6c). Es wird nun § 44 gezeigt, dass grösserem Kathodengefälle auch grössere Dicke des Glimmlichts entspricht; die beschriebene Erscheinung rührt mithin daher, dass die Oxydschicht zuerst an der Spitze, an welcher die Stromdichtigkeit am grössten ist, entfernt wird. Wenn sodann die Kathode im Vacuum auf ihrer ganzen Länge dem Strom ausgesetzt, dadurch von der Oxydschicht durchweg befreit und wieder gleichförmig geworden ist, so zeigt das Glimmlicht wieder die normale Gestalt Fig. 6a mit nunmehr gesteigertem Kathodengefälle.

§ 42. Die Metalle der dritten Gruppe, Al und Mg, verhalten sich insofern wie die edlen Metalle, als auch bei jenen die Kathodenoberfläche durch Anwendung des Stromes nicht verändert wird.

Tabelle XXII.

Wasserstoff. Rohr IV. Magnesium $D = 0,17$.

Erste Füllung.

	p	Mg_2			Mg_1		
		e	$E - e$	i	e	$E - e$	i
	9,0	178	—	—	—	—	—
	6,0	178	83	3120	188	78	3010
	4,0	185	44	3050	190	58	3010
	2,8	191	45	2000	195	42	1960
	1,8	197	36	1250	198	35	1250
	1,11	205	33	1020	208	31	982

Zweite Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an Mg_2 als Kathode geschlossen.

	8,0	171	116	3790	—	—	—
	5,4	171	79	4000	—	—	—
	3,6	173	49	1860	—	—	—
	2,5	176	40	1900	—	—	—
5' S.	"	172	—	—	—	—	—
	1,48	175	—	—	—	—	—
3' S.	"	177	35	1150	—	—	—
4 ^h R	"	183	33	—	195	30	1120
nach kurzem Strom an Mg_1	"	187	34	—	—	—	—

Dritte Füllung, beim Auspumpen blieb der Strom an Mg_2 als Kathode geschlossen.

	Mg_2				Mg_1		
	p	e	$E - e$	i	e	$E - e$	i
	9,7	161	142	5420	—	—	—
	6,2	164	88	4130	—	—	—
	4,2	168	56	2240	—	—	—
	2,8	170	44	1960	—	—	—
	1,78	171	36	1150	—	—	—
15' R	"	171	36	1220	184	30	1220
9' S. durch Mg_1	"	189	34	1150	181	35	1190
24 ^b R	"	184	34	1250	184	32	1250

Man sieht, dass bei fortgesetzter Einwirkung des Stromes und Erneuerung des Gases das Kathodengefälle an Mg_2 bis auf einen gewissen kleinen Werth hinuntergebracht wird. Dass aber die Ursache hiervon nicht an einer Veränderung der Magnesiumoberfläche, sondern daran liegt, dass durch die Wirkung der Stromes die Electrode von occludirten Gasen befreit wird, zeigen die Versuche am Schluss der Tabelle. Ein kurz dauernder Strom an der noch wenig gebrauchten, also noch viel Gas occludirt haltenden Electrode Mg_1 , bringt das Kathodengefälle an Mg_2 von 171 auf 189 Volts in die Höhe. Nachdem durch Diffusion die Beschaffenheit des Gases in dem Rohr gleichförmig geworden ist, zeigen beide Kathoden das gleiche Kathodengefälle 184.

Ebenso verhalten sich Aluminiumkathoden. Zugleich sind die Kathodengefälle, welche diese Metalle im Wasserstoff zeigen, die kleinsten, welche ich beobachtet habe, für Aluminium 190, für Magnesium 170. Kleinere Werthe, die gelegentlich beobachtet wurden, 186 für Aluminium, 161 für Magnesium, halten sich gewöhnlich nur kurze Zeit, indem der Gasinhalt aus den verschiedenen vorhandenen Quellen fremder Gase bald verunreinigt wird.

§ 43. Von den Metallen der dritten Gruppe, Al und Mg, wird man ihrer hohen Verwandtschaft zum Sauerstoff halber ebenfalls annehmen müssen, dass sie in der Luft mit einer sehr dünnen Oxydschicht bedeckt sind.¹⁾ Da nun durch die

1) A. P. Laurie, Phil. Mag. (5) 22. p. 214. 1886.

angewandten Ströme diese Metalle nicht merklich zerstäubt werden, so bleibt jene Oxydschicht haften, und wird das Kathodengefälle durch den Strom nicht geändert. Letzteres findet nach § 36—37 auch bei den edlen Metallen Pt und Ag, aber hier aus anderem Grunde, und zwar deshalb statt, weil diese Metalle von Anfang an eine oxydfreie Oberfläche darbieten und eine solche bei der Zerstäubung durch den Strom beibehalten.

Wahrscheinlich hängt mit jener durch den Strom hier nicht entfernten Oxydschicht das kleine Kathodengefälle des Al und Mg zusammen; ich glaube daher, dass wenn man bei diesen Metallen eine Zerstäubung herbeiführte, dann auch hier eine Steigerung des Kathodengefalles eintreten würde. Ich suchte dies zu erreichen, indem ich soweit evacuirte, dass bei schwachem Strom die ganze Kathode von Glimmlicht bedeckt war, und nun durch Ausschaltung von Widerstand die Stromintensität möglichst und soweit steigerte, als es ohne Erweichung des Siegellacks geschehen konnte (bis zu 0,02 Ampères). Allein wenn nach solcher Behandlung das verunreinigte Gas fortgeschafft und durch reines ersetzt wurde, zeigte sich das Kathodengefälle am Al und Mg un-geändert. Auch waren Spuren von Zerstäubung nicht sichtbar.

§ 44. Wenn zwei Kathoden gleicher Gestalt aus verschiedenem Material in demselben Gase den Strom leiten, so ist das normal gestaltete Glimmlicht an dem Draht dicker, welcher das grössere Kathodengefälle zeigt. Diese Regel habe ich durchgängig bestätigt gefunden; da indessen das Glimmlicht nicht scharf gegen den umgebenden dunkeln Raum abschneidet, so sind kleine Unterschiede in der Dicke nicht mit Sicherheit festzustellen. Bei den Metallen Pt und Mg aber, die im Wasserstoff eine sehr grosse Verschiedenheit des Kathodengefalles zeigen, ist auch der Dickenunterschied sehr in die Augen fallend. Die folgende Versuchsreihe gibt hiervon eine Vorstellung. Derselbe Strom durchfloss zwei miteinander communicirende Röhren, von welchen die eine Pt-, die andere Mg-Kathoden enthielt. Die in Centimetern verzeichneten Werthe der Dicke d und Länge l des Glimmlichts sind durch rohe Schätzung erhalten. Auch die Länge

des Glimmlichts ist am Mg kleiner als am Platin, obgleich der Mg-Draht etwas schwächer als der Pt-Draht ist.

Tabelle XXIII.

Wasserstoff. Platin $D = 0,2$. Magnesium $D = 0,17$.

p	i	Rohr IV Magnesium				Rohr V Platin			
		e	$E - e$	l	d	e	$E - e$	l	d
4,3	4540	169	64	2,5	0,5	303	65	3,8	0,89
3,1	2310	167	44	2,5	0,7	306	47	3,3	1,0
2,3	1320	166	37	2,6	0,85	309	40	3,4	1,3
1,61	1120	170	33	3,2	0,9	316	39	4,2	1,7

Dem kleineren Kathodengefälle entspricht also ein kleineres Volumen des Glimmlichts, mithin ein geringerer Grad der Unsymmetrie der Entladungserscheinung an beiden Polen; es würde sich wahrscheinlich die Unsymmetrie mit dem Kathodengefälle zusammen noch weiter vermindern.

§ 45. Schon im § 12 ist zur Erklärung gewisser Erscheinungen als Ursache des grossen Kathodengefalles eine chemische Reaction an der Kathode vorausgesetzt worden. Ich will nunmehr diese Voraussetzung, welche auch andere in diesem Aufsatz beschriebene Thatsachen dem Verständniss näher zu bringen scheint, etwas mehr zu begründen suchen.

Wie man auch bei der Glimmentladung die Lichtentwicklung durch Anwendung weiter Entladungsgefässe einschränken mag, so kommt dabei die Lichterscheinung an den Electroden doch niemals zum Verschwinden; stets bleibt die Lichthaut auf der Anode und das mit zunehmender Stromstärke regelmässig sich verlängernde Glimmlicht übrig. Lichtentwicklung aber zeigt meiner Ansicht nach einen intramolecularen Vorgang an, d. h. einen Vorgang, welcher entweder ein chemischer ist oder einem solchen nahe steht, und ich nehme einen chemischen Vorgang an. In dem negativen Glimmlicht wird nun von den electrischen Kräften eine Arbeit geleistet, welche in der Zeiteinheit dem Product aus der Stromstärke in das Kathodengefälle gleich kommt; und da der Regel nach mit einem Arbeitsverbrauch eine chemische Zersetzung verbunden ist, so nehme ich mit

A. Schuster¹⁾ eine solche an der Kathode an. Dabei können die gebildeten Zersetzungsproducte sich fortwährend wieder vereinigen, und es kann so, ohne dass eine permanente chemische Veränderung des Gasinhalts eintritt, fortgesetzte Arbeitsleistung stattfinden.

§ 46. Die supponirte chemische Zersetzung eines gasförmigen Körpers findet an oder in der Nähe der Oberfläche der Kathode statt, und es wird dieser Zersetzung die Contactwirkung der Kathode widerstehen. Faraday²⁾ hat gezeigt, dass Knallgas durch eine reine Platinoberfläche zur chemischen Verbindung gebracht wird, und dass die gasverbindende oder Contactkraft des Platins um so grösser ist, je reiner die Platinoberfläche. Auch Gold und Palladium besitzen nach Faraday diese Contactkraft; an Silber und Kupfer konnte er sie für den Fall des Knallgases nicht nachweisen, allein er spricht die Ansicht aus³⁾, dass die meisten, wenn nicht alle festen Körper die fragliche Wirkung äussern, wenn auch die verschiedenen in sehr verschiedenem Grade. Eine Kathode im Glimmstrom ist nun in einer sehr günstigen Lage in Bezug auf diese Wirkung, indem durch den Vorgang des Zerstäubens fortwährend eine reine Oberfläche hergestellt wird. Ich glaube, dass der Ursprung des grossen Kathodengefälles, bez. der grossen Arbeit, welche an der Kathode geleistet wird, darin zu suchen ist, dass an ihrer Oberfläche, entgegen der Contactwirkung, eine chemische Zersetzung vor sich geht. Es scheinen mir daher keine bekannten Thatsachen in engerer Beziehung zu dem Kathodengefälle zu stehen, als die von Faraday in der sechsten Reihe seiner *Experimental Researches* beschriebenen; dabei scheinen mir die unter dem Titel *interferences* (§ 638—655) dargelegten Einflüsse, welche fremde Beimengungen zum Knallgas auf die fragliche Wirkung äussern, mit den §§ 11—19 dieses Aufsatzes beschriebenen Erscheinungen zusammenzuhängen.

Die Versuche im Wasserstoff (§ 38—40) zeigen nach dieser Auffassung, dass die Contactkraft an einer oxydirten

1) A. Schuster, *Proc. Roy. Soc.* 1884. p. 329.

2) Faraday, *Exp. Researches.* (6) § 484. 1834.

3) Faraday, *l. c.* § 618.

Metalloberfläche in dem benutzten Wasserstoff kleiner, als an einer reinen ist. Da auch an der Oberfläche von Electrolyten (z. B. Schwefelsäure) ein grosses Kathodengefälle beobachtet wird, so muss man auch für diese eine solche Contactkraft annehmen, was bekannten Thatsachen wenigstens nicht widerspricht.

§ 47. Hittorf¹⁾ hat entdeckt, dass das grosse Kathodengefälle verschwindet, wenn die Kathode hinlänglich stark erhitzt wird. Der Grund dafür liegt meiner Ansicht nach darin, dass bei der hohen Temperatur die Contactkraft der Kathode verschwindet, und ich werde in dieser Ansicht bestärkt durch eine Beobachtung, welche sich mir bei der Wiederholung des Hittorf'schen Versuches ergab.

Ich brachte nach Hittorf einen als Kathode dienenden Platindraht durch eine besondere Batterie zum Glühen und fand, wie schon E. Goldstein²⁾ bemerkt hat, dass bei fortgesetztem Glühen die Verkleinerung des Kathodengefälles durch das Glühen in abnehmender Stärke und schliesslich gar nicht mehr auftrat. Wenn aber ein solcher Draht, durch das Glühen erweicht, die von Hittorf beobachtete Erscheinung nicht mehr zeigt, so tritt sie sogleich wieder in der ursprünglichen Stärke hervor, wenn man den Draht mittelst des Drahtzuges hart macht. Dieser Versuch, den ich oft wiederholt habe, zeigt jedenfalls, dass die hohe Temperatur allein das Phänomen nicht bestimmt, sondern dass die physikalische Natur des Drahtes mit in Betracht kommt; und ich nehme an, dass die Contactkraft eines harten Drahtes in der Glühhitze grösser, als die eines weichen ist.

§ 48. Es entsteht nun weiter die Frage, welches der gasförmige Stoff ist, dessen Zersetzung an der Kathode unserer Voraussetzung zufolge das grosse Kathodengefälle mit sich bringt. Wenn das letztere auch in einem absolut reinen Gase und an Electroden beobachtet würde, die von fremden occludirten Gasen völlig befreit wären, dann müsste man eine chemische Zersetzung des H_2 - oder N_2 -Molecüls

1) W. Hittorf, Wied. Ann. **21**. p. 133. 1884.

2) E. Goldstein, Wied. Ann. **24**. p. 91. 1885.

annehmen, eine Annahme, die man von vornherein nicht für unmöglich erklären kann.

Es scheint aber nach den gemachten Erfahrungen gestattet, die Frage aufzuwerfen: ob das grosse Kathodengefälle in einem absolut reinen Gase überhaupt vorhanden ist? Auf diese Frage führt die Thatsache, dass das Kathodengefälle in Stickstoff, je nachdem derselbe durch diese oder jene fremde Beimengungen verunreinigt ist, um 50 Proc. seines Werthes variiren kann (§ 19); und die Bemerkung, dass bei allen bis jetzt über das Kathodengefälle gemachten Beobachtungen die verwandten Gase nicht chemisch rein waren, wie aus den angebbaren Quellen der Verunreinigung und aus der spectroscopischen Beobachtung hervorgeht.

Es hat sich weiter das Kathodengefälle in Wasserstoff bei allen untersuchten Kathoden um so kleiner ergeben, je reiner das angewandte Gas war, und je mehr die Electroden von fremden occludirten Gasen befreit wurden. Für Magnesium und Aluminium wurde so das Kathodengefälle bezüglich auf 170 und 190 Volts hinabgedrückt, und es wurden bei verschiedenen Drahtstücken und verschiedenen Füllungen durch fortgesetzte Reinigung des Gases immer Werthe erhalten, welche den genannten nahe lagen. Es scheint nun sehr fraglich, ob diese Werthe sich denen nähern, welche reinem Wasserstoff zukommen. Stickstoff, in einem Glasrohr ohne Trockenmittel aufbewahrt, nimmt von den Glaswänden Wasserdampf auf, und durch diese Quelle der Verunreinigung wird das Kathodengefälle nach einigen Tagen auf einen Monat hindurch constant bleibenden Werth gebracht (§ 20), welcher schwach feuchtem Stickstoff entspricht und bei verschiedenen Electroden desselben Materials und in verschiedenen Röhren sehr nahe gleich gefunden wird.

In gleicher Weise waren in den untersuchten Wasserstoffröhren verschiedene Quellen der Verunreinigung zugegen: 1. die Wasserhaut mit ihren absorbirten Gasen; 2. das Fett der Hähne; 3. die in den Electroden occludirten Gase. Indem bei verschiedenen Versuchen dieselben Quellen der Verunreinigung wirken, kann sich jedesmal ein Gasgemisch her-

stellen, welchem die beobachteten, nahe constanten Werthe des Kathodengefälles entsprechen.

Die Frage, auf welche diese Betrachtungen hinführen: ob in einem chemisch reinen Gase überhaupt das grösse Kathodengefälle und mit ihm die Entladungsform eintritt, welche man als Glimmentladung ihrem äusseren Ansehen nach bezeichnet, scheint mir für die electrischen Eigenschaften der Gase von Bedeutung zu sein. Es ist nun möglich, die vorhin genannten Quellen der Verunreinigung erheblich zu reduciren und, wie u. a. Paalzow und Vogel¹⁾ und Cornu²⁾ gezeigt haben, das Gas auf einen höheren Grad der Reinheit zu bringen, als es in meinem Apparate möglich war.

Anwendung von Fett lässt sich vermeiden, durch starkes Erhitzen der Glasgefässe kann man die Wasserhaut zum Theil entfernen, und vielleicht mag es dann gelingen, durch fortgesetzte Anwendung des Stromes die Electroden von fremden occludirten Gasen zum grossen Theil zu befreien.

Ich bin damit beschäftigt, derartige Reinigungsmethoden zur Anwendung zu bringen, zu untersuchen, ob durch dieselben eine weitere Reduction des Kathodengefälles in Wasserstoff erzielt wird, und so die angeregte Frage der Entscheidung näher zu bringen.

Freiburg i./B., im April 1887.

II. *Bestimmung der Selbstinduction eines Leiters mittelst inducirter Ströme;* *von Friedrich Kohlrausch.*

(Aus den Sitzungsber. der math.-phys. Classe d. k. bayr. Acad. d. Wiss. 1887. Heft 1; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Bei Gelegenheit einer Widerstandsbestimmung mit inducirten Strömen habe ich früher eine Erscheinung erwähnt³⁾, welche bei geeigneter Stromverzweigung eintritt, wenn in

1) A. Paalzow u. H. W. Vogel, Wied. Ann. **13**. p. 336. 1831.

2) A. Cornu, Journ. de Phys. (2) **5**. p. 100. 1886.

3) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **142**. p. 418. 1871.

einem der Zweige Selbstinduction stattfindet. Eine Galvanometernadel macht während des Inductionsstosses eine Zuckung, welche, als Wirkung der beiden entgegengesetzt gleichen Extrastrome, des anwachsenden und abfallenden inducirten Stromes, keine Endgeschwindigkeit hat und sich deswegen scharf beobachten lässt. Die Grösse dieses „Extraweges“ lässt sich, wie man leicht sieht, zur Bestimmung der Selbstinductionsconstante verwerthen. Das Verfahren ist in mancher Hinsicht bequemer als die Anwendung des Schliessungs- oder Oeffnungsextrastromes einer Säule, bei welcher die Grösse des Nadelausschlags im allgemeinen von einem Reste des constanten Stroms mit bedingt wird. Der letztere aber lässt sich nur sehr schwer ganz beseitigen, da Thermoströme, Widerstandsänderung durch die Wärme und der Extrastrom selbst eine genaue Regulirung erschweren.

Man kann natürlich hier wie dort Differentialgalvanometer oder Wheatstone'sche Brücke verwenden.

Bestimmung mit dem Differentialgalvanometer. Der Stromstoss eines Weber'schen Magnetinductors — Drahtspule mit verschiebbarem Magnet — oder auch eines Inductionsapparates mit Unterbrechung des primären Stromes wird verzweigt: einerseits durch den Widerstand w , dessen Selbstinductionscoefficient L gemessen werden soll und durch die eine Hälfte eines Differentialmultiplikators, andererseits durch einen ebenso grossen Widerstand ohne Selbstinduction und durch die andere Hälfte des Multiplikators in entgegengesetzter Richtung. Dass die Widerstände gleich sind, ist vorher mit einer constanten Stromquelle an dem Platze des Inductors daran erkannt worden, dass der constante Strom die Nadel nicht ablenkte.

Geht der Inductionsstoss durch die Leitung, so erfolgt eine plötzliche Verschiebung der Nadel. Wir nehmen an, dass der Inductionsstoss in einer gegen die Schwingungsdauer der Nadel sehr kurzen Zeit ausgeführt wird; dann ist die Grösse dieser Verschiebung von der Dauer des Stosses unabhängig und lässt sich scharf von den langsamen gewöhnlichen Schwingungen trennen. Besonders wenn man die Stösse rasch nacheinander in entgegengesetzter Richtung aus-

führt, wobei entgegengesetzte Zuckungen der Nadel erfolgen, ist dies der Fall.

Das Gesetz dieser Bewegung findet sich folgendermassen. W sei der Widerstand, E die electromotorische Kraft des Inductors zu irgend einer Zeit t , γ der Widerstand jeder Multiplicatorhälfte. Wenn weiter i_0 die Stromstärke in dem Zweige mit Selbstinduction, i_1 diejenige in dem anderen Zweige bedeutet, so ist:

$$(i_1 - i_0)(w + \gamma) = H \frac{di_0}{dt}, \quad \text{oder:}$$

$$(1) \quad i_1 - i_0 = \frac{H}{w + \gamma} \frac{di_0}{dt}.$$

Dieser Stromüberschuss in der einen Multiplicatorhälfte gibt der Nadel eine Beschleunigung:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = C(i_1 - i_0) = \frac{H}{w + \gamma} C \frac{di_0}{dt},$$

wo C eine Constante des Galvanometers bedeutet. War die Nadel bei dem Beginne des Stosses in Ruhe, so folgt weiter:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{H}{w + \gamma} C i_0.$$

Also zu Ende des Inductionsstosses ist diese Geschwindigkeit = 0, weil dann $i_0 = 0$ wird; während des Stosses aber findet eine Gesamtverschiebung x' statt:

$$(2) \quad x' = \frac{H}{w + \gamma} C \int i_0 dt.$$

Nun ist $i_0 = E/(2W + w + \gamma)$, also:

$$\int i_0 dt = \frac{1}{2W + w + \gamma} \int E dt.$$

Man erhält also¹⁾:

$$(3) \quad x' = \frac{H}{w + \gamma} \frac{1}{2W + w + \gamma} C \int E dt.$$

1) Die strenge Entwicklung dieser Formeln muss auf die Inductionen in den anderen Zweigen Rücksicht nehmen.

Es seien H_0 bez. H' die Selbstinductionscoefficienten der Inductorrolle, bez. jeder Multiplicatorhälfte, H'' der Coefficient der einen Hälfte auf die andere. Wenn J die Stromstärke zur Zeit t im Inductor, so ist:

$$WJ + (w + \gamma) i_0 = E - H_0 \frac{dJ}{dt} - H' \frac{di_0}{dt} + H'' \frac{di_1}{dt} - H \frac{di_0}{dt}$$

$$WJ + (w + \gamma) i_1 = E - H_0 \frac{dJ}{dt} - H' \frac{di_1}{dt} + H'' \frac{di_0}{dt}.$$

Um $C \int E dt$ zu bestimmen, sendet man unter Einschaltung eines hinreichend grossen bekannten Widerstandes R einen vollen Inductionsstoss durch die eine Galvanometerhälfte. Die Stromstärke zur Zeit t ist $i = E/(R + W + \gamma)$, woraus die Nadelbeschleunigung:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = Ci = \frac{CE}{R + W + \gamma}$$

und die durch den ganzen Stoss ertheilte Geschwindigkeit:

$$(4) \quad u = \frac{C}{R + W + \gamma} \int E dt.$$

Vermöge dieser Geschwindigkeit erfolge der Ausschlag x ,

Subtraction ergibt:

$$(w + \gamma)(i_1 - i_0) = H \frac{di_0}{dt} - (H' + H'') \frac{d(i_1 - i_0)}{dt}, \quad \text{also:}$$

$$[1] \quad \int (i_1 - i_0) dt = \frac{Hi_0 - (H' + H'')(i_1 - i_0)}{w + \gamma}.$$

Wenn zur Zeit t die Verschiebung der Nadel aus der Ruhelage $= x$ ist, und wenn p und q Constanten der Nadelbewegung sind, so hat man:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + p \frac{dx}{dt} + qx = C(i_1 - i_0).$$

Integration ergibt:

$$\frac{dx}{dt} + px + q \int x dt = C \int (i_1 - i_0) dt = \frac{C}{w + \gamma} [Hi_0 - (H' + H'')(i_1 - i_0)].$$

Nochmals integrend erhält man:

$$x + p \int x dt + q \int dt \int x dt = \frac{C}{w + \gamma} \left[H \int i_0 dt - (H' + H'') \int (i_1 - i_0) dt \right].$$

Die Integrale mit dt links verschwinden, wenn der Inductionsstoss in sehr kurzer Zeit ausgeführt wird. Zum Schluss des Stosses ist ferner nach [1] auch $\int (i_1 - i_0) dt = 0$, weil dann i_0 und $i_1 = 0$ werden, sodass als die ganze Verschiebung x' während des Inductionsstosses herauskommt, so, wie im Texte angegeben:

$$[2] \quad x' = \frac{H}{w + \gamma} C \int i_0 dt.$$

i_0 selbst setzt sich zusammen aus den drei Theilen $E/(2W + w + \gamma)$, $K_0 di_0/dt$ und $K_1 di_1/dt$, wo K_0 und K_1 die Inductionscoefficienten und die Widerstände enthalten. Es ist also:

$$\int i_0 dt = \frac{1}{2W + w + \gamma} \int E dt + K_0 i_0 + K_1 i_1.$$

Die beiden letzten Glieder aber sind zum Schlusse des Stosses wieder gleich Null, womit Gleichung (3) bewiesen ist.

während k das Dämpfungsverhältniss und $\mathcal{A} = \log \text{nat } k$ das natürliche log. Decrement bei diesem Versuche und τ die Schwingungsdauer der ungedämpften Nadel bedeute. Setzt man:

$$(5) \quad k \frac{1}{\pi} \arctg \frac{\pi}{\mathcal{A}} = S,$$

so ist bekanntlich:

$$(6) \quad u = x \frac{\pi}{\tau} S = \frac{C}{R + W + \gamma} \int E dt \quad \text{und:} \\ C \int E dt = x \frac{\pi}{\tau} (R + W + \gamma) \cdot S.$$

Dies endlich in (3) eingesetzt, erhält man:

$$(7) \quad H = \frac{x'}{x} \frac{\tau}{\pi} (w + \gamma) \frac{2W + w + \gamma}{R + W + \gamma} \frac{1}{S}.$$

Man braucht also, um den Selbstinductionscoëfficienten H zu bestimmen, ausser den Ausschlägen x' und x und den Widerständen W und $w + \gamma$ die Schwingungsdauer τ und die aus einigen Schwingungen hinreichend genau abzuleitende Grösse S .

Von nicht vollkommener Gleichheit der Galvanometerhäftten wird man unabhängig, wenn man eine zweite Bestimmung von H mit vertauschten Multiplicatoren ausführt und das Mittel nimmt.

Anstatt des Differentialmultiplicators und einfachen Inductors kann man auch einen einfachen Multiplicator und einen Differentialinductor anwenden. Verfahren und Gleichungen bleiben ungeändert; W bedeutet aber jetzt den Widerstand des Multiplicators, w denjenigen eines Inductorzweiges.

Brückenverbindung. Der Strom des Inductors vom Widerstande W werde durch die Widerstände $w_0 w_1 w_2 w_3$ verzweigt. Man hat vorher die Widerstände so abgeglichen, dass ein constantes Element an Stelle des Inductors am Galvanometer γ keinen Ausschlag gibt, sodass $w_0 w_3 = w_1 w_2$ ist. w_0 sei derjenige Leiter, dessen Selbstinductionscoëfficient H gesucht wird; $w_1 w_2 w_3$ seien frei von Selbstinduction.



Die electromotorische Kraft E erzeugt in w_0 einen Strom i_0 , der mit Rücksicht auf die Beziehung $w_0 w_3 = w_1 w_2$ gefunden wird:

$$(8) \quad i_0 = E \frac{w_3}{W w_2 + w_3 (W + w_0 + w_2)}.$$

Die electromotorische Kraft der Selbstinduction in w_0 ist, ohne Rücksicht auf das Vorzeichen, $= \Pi di_0/dt$. Da der Inductorzweig W als correspondirender Zweig zu der Brücke keinen Einfluss auf die Stromstärke im Galvanometer hat, so kann man die letztere gleich hinschreiben:

$$i' = \Pi \frac{di_0}{dt} \frac{w_2 + w_3}{(w_0 + w_1)(w_2 + w_3) + \gamma(w_0 + w_1 + w_2 + w_3)}.$$

Mit Rücksicht auf $w_0 w_3 = w_1 w_2$ und unter Einsetzung des Werthes für i_0 aus Gleichung (8), wenn man zugleich:

$$(9) \quad \frac{W w_2 + w_3 (W + w_0 + w_2)}{w_3} \frac{\gamma w_2 + w_0 (\gamma + w_2 + w_3)}{w_2} = Q$$

setzt, kann man hierfür schreiben:

$$i' = \frac{\Pi}{Q} \frac{dE}{dt}.$$

Gerade wie früher findet sich hieraus, wenn man $d^2 x/dt^2 = C i'$ setzt, dass die Nadel während eines rasch ausgeführten Inductionsstosses eine Zuckung x' ohne Endgeschwindigkeit macht¹⁾:

$$(10) \quad x' = \frac{\Pi}{Q} C \int E dt.$$

$C \int E dt$ wird wie vorhin (p. 597) bestimmt, indem man den Inductionsstoss unter Einschaltung eines hinlänglich grossen bekannten Widerstandes R ungetheilt durch das Galvanometer sendet. Die vorher ruhende Nadel macht hierdurch den Ausschlag x . Dann gilt Gleichung (5) und (6), und man erhält aus (10):

$$(11) \quad \Pi = \frac{x'}{x} \frac{1}{\pi} \frac{1}{R + w + \gamma} \frac{Q}{S}.$$

Wurde $w_2 = w_3$ gemacht, so erhält Q den einfacheren Werth:

1) Die vollständige Entwicklung mit Rücksicht auf die anderen Selbstinductionen lässt sich ähnlich wie p. 596 ausführen und zeigt, dass diese Umstände keinen Einfluss ausüben.

$$Q = (2W + w_0 + w_2) \left(\gamma \frac{w_0 + w_2}{w_2} + 2w_0 \right).$$

Die Ausschläge x und x' werden einfach in Scalentheilen an derselben Scala ausgedrückt. An grösseren Ausschlägen x bringt man, durch Subtraction von $11/32 \cdot x^3 / A^2$ (A = Scalenabstand) die bekannte Correction auf den Sinus des halben Ausschlagswinkels an.

Soll die Selbstinductionsconstante mit grosser Genauigkeit gemessen werden, so werden die von Maxwell, Lord Rayleigh und Schuster, H. Weber, Dorn, Herwig gebrauchten Methoden der Unterbrechung und Schliessung eines constanten Stromes in geübter Hand wohl der hier beschriebenen überlegen sein, aber nur wenn man ausser grosser Geduld noch über sehr günstige Verhältnisse verfügt. Zu den letzteren gehören constante Zimmertemperatur, Widerstände, die sich nicht durch den Strom erwärmen, widerstandsfreie verschiebbare Contacte und constante Elemente.

Kommt es, wie hier ja häufig, nur auf eine Genauigkeit von einem oder einigen Procenten an, so wird man die Anwendung des Inductors weit bequemer und auch einwurfsfreier finden, als diejenige von constanten Elementen; denn die Widerstände brauchen bei uns nicht mit einer so peinlichen Sorgfalt abgeglichen zu werden, wie dort.

III. *Ueber die Herstellung sehr grosser, genau bekannter electrischer Widerstandsverhältnisse und über eine Anordnung von Rheostatenwiderständen; von Friedrich Kohlrausch.*

(Aus den Sitzungsber. der math.-phys. Classe d. k. bayr. Acad. d. Wiss. 1887. Heft 1; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In der Galvanometrie liegt oft die Aufgabe vor, einen Strom in zwei sehr verschiedene Theile zu verzweigen. Insbesondere wird dies z. B. oft bei der Zurückführung der Constante eines empfindlichen Multiplicators auf diejenige

eines Normalgalvanometers verlangt, welche von Dorn auch für die absolute Widerstandsbestimmung vorgeschlagen worden ist. Mir lag zum Beispiel die Herstellung eines Zweigverhältnisses von etwa 1 : 1000 vor. Soll ein solches Verhältniss selbst auf seinen 10000. Theil sicher bekannt sein, so bietet die Anwendung eines gewöhnlichen Rheostaten grosse Schwierigkeiten. Es ist insbesondere fast unmöglich, das Verhältniss stets in kurzer Zeit mit der oben geforderten Genauigkeit zu controliren, was doch wegen der entwickelten Stromwärme und sonstiger Ursachen von Temperaturschwankungen gefordert sein kann.

Es gibt nun ein sehr einfaches Mittel, Widerstandsverhältnisse vom Betrage 16, 81, 256, 625, 1296 u. s. w., überhaupt vom Betrage n^4 , wenn n eine ganze Zahl ist, mit jeder Genauigkeit, welche uns überhaupt für Widerstandsvergleichen möglich ist, herzustellen und jederzeit durch eine einmalige Vergleichung zweier nahe gleicher Widerstände zu bestimmen. Es seien nämlich gegeben: erstens n gleiche Widerstände w ; zweitens n gleiche Widerstände W , und es sei W nahe gleich $n^2.w$. Schaltet man die w hintereinander, die W nebeneinander, so entstehen nahe gleiche Widerstände, nämlich $n.w$ und W/n , die man nach einer der bekannten Methoden genau vergleichen kann. Man finde hierbei $W/n = nw(1 + \delta)$. Schaltet man alsdann die w neben- und die W hintereinander, so hat man jetzt einerseits den Widerstand w/n , andererseits $nW = n^3w(1 + \delta)$. Das Verhältniss beider zu einander ist $n^4(1 + \delta)$.

Hierbei wird nicht etwa genaue Gleichheit aller Widerstände einer Gruppe verlangt, sondern die Unterschiede dürfen einige Promille betragen, ohne dass das Resultat für irgend einen noch so exacten Zweck merklich beeinträchtigt würde.

Die erforderliche einzige Vergleichung ist binnen einer Minute auszuführen, wenn sie instrumentell vorbereitet ist.

Ausser dieser einfachsten Weise lässt sich die Hinter- und Nebenschaltung von Widerständen natürlich sehr oft verwerthen und ist jedenfalls schon oft angewendet worden. Zum Zwecke der Bequemlichkeit, Vielseitigkeit und Genauig-

keit habe ich folgende Anordnung eines Rheostaten getroffen, welchen Hr. Siedentopf in Würzburg ausgeführt hat.

Je zehn Widerstände von je 1, 100 und 10000 Ohm (Drahtstärke 1,2, 0,5 und 0,1 mm) sind in drei Reihen unter einer 2 cm dicken Hartkautschukplatte angebracht. Jeder

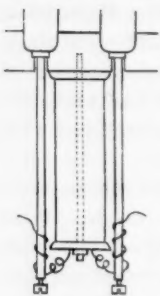


Fig. 1.

Widerstand endet in zwei Quecksilbernäpfe, welche in die Platte gut eingepasst sind. Damit das Quecksilber sich nicht über die Ränder zieht, bestehen die Näpfe aus Stahl. Nachdem dieselben unterhalb und etwa bis zu $\frac{2}{3}$ Höhe innerhalb dünn verzinkt sind, lassen sich die kupfernen Zuleitungsstifte (4 mm Durchmesser) mit ihren oben verbreiterten Endflächen sicher unterlöthen und schliesslich die Näpfe innen gut amalgamiren und aussen lackiren (Fig. 1).

Die Hartkautschukplatte sitzt wie bei dem Siemens'schen Rheostaten als Deckel auf einem Holzkasten.

Die Anordnung der Näpfe auf dem Deckel (s. Fig. 2),

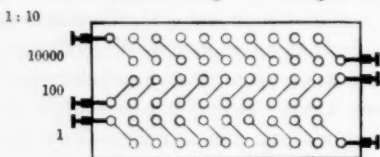


Fig. 2.

wobei die schrägen Verbindungslinien die 30 Widerstände andeuten. Die Hinter- oder Nebenschaltung wird durch amalgamirte Kupferbügel von 6 cm Länge und

5,5 mm Durchmesser bewirkt. Ein solcher Bügel hat etwa 0,00005 Ohm Widerstand. Diese Zahl lässt sich hinreichend genau ermitteln, da man 60 Bügel hintereinanderschalten kann.

Es ist kaum nöthig, zu zeigen, wie man mit diesem Rheostaten sehr verschiedene Widerstandsverhältnisse herstellen kann. Selbst das Verhältniss $1:10^6$ (nämlich $[\frac{1}{10}] : \Sigma 10000$) lässt sich ohne Mühe auf 0,000 000 000 1 controliren. (Ueber den Einfluss der Kupferbügel s. weiter unten.)

Als ein Beispiel will ich die Prüfung des Verhältnisses $1:1000$ ausführen, welches als $0,1:100$, $1:1000$, $10:10000$ oder $100:100000$ hergestellt werden kann. Ich will $10:10000$,

d. h. die Hunderter nebeneinander zu einem der Zehntausender nehmen.

Um das wirkliche Verhältniss zu bestimmen, vergleicht man die nebengeschalteten Zehntausender, $\left[\frac{10000}{10}\right]$ genannt, mit den hintergeschalteten Hunderten $\Sigma[100]$ und sodann den zur Verwendung kommenden Zehntausender 10000_0 mit den übrigen $10000_1, \dots, 10000_9$.

Die erstere Vergleichung ergebe:

$$\left[\frac{10000}{10}\right] = \Sigma[100] + A.$$

Dann ist:

$$\Sigma[10000] = 10000 \cdot \left(1 + \frac{1}{1000} A\right) \times \left[\frac{100}{10}\right].$$

Weiter sei gefunden:

$$10000_1 = 10000_0 + \delta_1, \quad 10000_2 = 10000_0 + \delta_2 \dots$$

$$10000_9 = 10000_0 + \delta_9.$$

Wir setzen: $\delta_1 + \delta_2 + \dots + \delta_9 = \Sigma\delta$.

Dann ist offenbar:

$$\Sigma[10000] = 10 \cdot 10000_0 + \Sigma\delta$$

$$\text{oder: } 10000_0 = \frac{1}{10} \left(1 - \frac{1}{100\,000} \Sigma\delta\right) \times \Sigma[10000].$$

Für $\Sigma[10000]$ den obigen Werth gesetzt, erhält man:

$$10000_0 = 1000 \left(1 + \frac{1}{1000} A - \frac{1}{100\,000} \Sigma\delta\right) \times \left[\frac{100}{10}\right].$$

Das gesuchte Widerstandsverhältniss ist also:

$$10000_0 : \left[\frac{100}{10}\right] = 1000 \left(1 + \frac{1}{1000} A - \frac{1}{100\,000} \Sigma\delta\right).$$

Weiter wurde das Zweigverhältniss 1:900 verlangt. Man schaltete neun von den Zehntausendern hintereinander und nun diese Summe mit dem zehnten Zehntausender nebeneinander. Dies repräsentirt 9000 Ohm, welche gegen die nebengeschalteten Hunderter das gewünschte Verhältniss geben. Die Correctionen sind ähnlich wie oben.

Alle Vergleichen lassen sich in weniger als fünf Minuten ausführen. Dies ist für feine Messungen wegen der unvermeidlichen Temperaturänderung von Bedeutung.

Auch für gewöhnliche Rheostatenzwecke leistet diese

Anordnung mehr, als es auf den ersten Blick scheinen wird. Aus zehn gleichen Widerständen lassen sich innerhalb des Intervalles eins zu hundert 94 verschiedene Widerstände durch geeignete Combination herstellen.¹⁾ Die Hinzunahme der anderen Gruppen in Hinter- oder Nebenschaltung vermehrt die Anzahl der Combinationen natürlich noch sehr vielfach, sodass man die meisten Widerstände genähert zur Verfügung hat. Eine übersichtliche Tabelle für die möglichen Combinationen ist leicht aufzustellen.

Es kann natürlich gar nicht die Rede davon sein, die bequeme Siemens'sche Anordnung für die gewöhnlichen Zwecke zu ersetzen; aber wenn die Genauigkeit sehr weit getrieben werden soll, so wird unsere Anordnung erheblich mehr leisten können.

Vortheile der Anordnung. Die Widerstandsvergleichung verfügt über Mittel, welche denen der Wägung an Genauigkeit mindestens ebenbürtig sind; Rheostaten lassen sich auch mit derselben Genauigkeit abgleichen wie Gewichtsätze. Trotzdem ist man praktisch selten in der Lage, mittelst des Rheostaten eine auf $\frac{1}{10000}$ verbürgte Widerstandsbestimmung ausführen zu können. Die Ursachen davon liegen bekanntlich in folgenden Umständen.

1) Die Temperatur der Drahtrollen folgt der Lufttemperatur nur langsam. Selbst mit Anwendung eines Thermometers im Kasten ist man bei unseren wechselnden

1) Die Hunderter liefern z. B. unter Weglassung späterer Dezimalen:

10,0	53,3	112	175	267	375	533
11,1	58,3	114	183	270	383	550
12,5	62,5	117	200	275	400	583
14,3	64,3	120	208	283	417	600
16,7	66,7	125	212	300	420	625
20,0	70,0	133	214	314	425	633
25,0	75,0	145	217	317	433	650
33,3	83,3	150	220	320	450	700
40,0	91,7	153	225	325	467	733
41,7	100,0	158	233	333	475	750
45,0	103,3	164	250	350	483	800
47,6	108,3	167	253	358	500	850
50,0	111,1	170	258	367	520	900
				370	525	1000.

Die Einer geben alle Hundertel hiervon, die Zehntausender die hundertfachen Beträge.

Venhältnissen der Zimmertemperatur oft um 1° oder mehr unsicher. 2) Dieser Nachtheil wird bedeutend erschwert dadurch, dass Rollen verschiedener Dicke und sonstiger Beschaffenheit eine ungleiche Temperaturverzögerung erleiden. 3) Die Ströme erwärmen die Rollen. Gegen die Anwendung sehr dicker Drähte sprechen die Hindernisse 1 und 2. 4) Die kleinen und die grossen Widerstände werden nicht aus derselben Drahtsorte hergestellt und zeigen factisch oft Unterschiede der Temperaturcoëfficienten von 0,0001. Hieraus entspringen, wenn man die Unterschiede nicht beachtet, leicht relative Fehler bis zu $\frac{1}{1000}$. 5) Der Widerstand der Rollen ändert sich mit der Zeit und jedenfalls bei verschiedenen Drahtsorten und Wickelungen ungleich stark. 6) Die Stöpselschaltung, die vorzüglich ist, wenn eine Genauigkeit auf 0,001 Ohm genügt, muss sehr sorgfältig behandelt werden, wenn man 0,0001 Ohm anstrebt. Schon die grosse Temperaturexstension des Hartkautschuks, welche die Form der Löcher verändert, bedingt eine Fehlerquelle. 7) Hierzu kommen bei den älteren Anordnungen noch die unter Umständen beträchtlichen Fehler der Zuleitung durch gemeinsame Stifte, auf welche Dorn aufmerksam gemacht hat.

Die oben beschriebene Anordnung bietet offenbar folgende Vorzüge: Es gibt vor allem nur drei Gruppen verschiedener Rollen. In jeder Gruppe sind alle Rollen gleich beschaffen und dürfen bezüglich Temperaturverzögerung und Temperaturcoëfficient als gleich betrachtet werden. Indem ferner für kleine Widerstände die Nebenschaltung verwendet wird, hat man den Vortheil einer grösseren Masse und trotzdem einer relativ grossen Oberfläche. Die Temperatur folgt der Umgebung rascher als bei Anwendung einzelner dicker Rollen, die Stromwärme ist vermindert.¹⁾

1) Z. B. ist das aus den Einern nebeneinander hergestellte Zehntel äquivalent einem solchen aus Draht von 10 qmm Querschnitt, den man als Ganzes überhaupt kaum verwenden könnte. Will man einen Einer von grossem Querschnitt haben, so kann man neun Einer zu drei Gruppen von je drei verbinden. — Der aus den zehn Hundertern gebildete Zehner verträgt einen Strom von 0,2 Amp. eine Viertelstunde lang, ohne sich um mehr als $\frac{1}{10000}$ zu ändern.

Dann aber kann man leichter als bei dem gewöhnlichen Rheostaten die Vergleichung der Widerstände untereinander ausführen. Ja, wenn der Rheostat einmal calibriert worden ist, so genügt, um die temporären Störungen durch den Temperaturwechsel zu eliminiren, eine gegenseitige Vergleichung der drei Gruppen, welche auf nur zwei Untersuchungen gleicher Widerstände zurückkommt, um alles vergleichbar zu machen.

Als letzter Vortheil der Anordnung bietet sich noch die Verwendbarkeit aller Widerstände einzeln oder in beliebiger gegenseitiger Verbindung dar. Die modernen galvanischen Messungsmethoden benutzen sehr oft Verzweigungen. Die Aufgabe z. B., eine Säule durch einen grossen Widerstand zu schliessen und an einen genau bekannten Theil der Schliessung eine Abzweigung anzulegen, die selbst wieder einen bekannten Widerstand enthält, lässt sich mit einem gewöhnlichen Rheostaten nicht erfüllen¹⁾, während bei unserer Anordnung eine ganz beliebige Combination möglich ist.

Auch Stöpsel kann man leicht ebenso anordnen; doch ist der Widerstand der Ueberleitung etwas grösser und unsicherer. Ich fand bei einem Siemens'schen Rheostaten den Widerstand eines Stöpsels etwa $= \frac{1}{6000}$, während derjenige eines amalgamirten Kupferbügels nur $\frac{1}{20000}$ Ohm betrug.

Formeln für Widerstände im Nebenschluss mit Rücksicht auf die Verbindungswiderstände.

Wenn auch die Bügelwiderstände sehr klein sind, so können sie bei der Verbindung kleiner Stücke doch merklich werden. Bei Hinterschaltung ist hierüber nichts zu bemerken, für Nebenschaltung will ich noch eine Formel geben, welche diesem Umstande Rechnung trägt.

Es mögen k gleiche Widerstände w im Nebenschluss verbunden sein. Jedes Verbindungsstück zwischen benach-

1) Ich möchte in dieser Hinsicht eine kleine Aenderung der gebräuchlichen Anordnung vorschlagen, nämlich zwischen die einzelnen Dekaden (Zehntel und Einer, Einer und Hunderter u. s. w.) je eine Unterbrechung mit Stöpselloch einzuschieben und den anstossenden Klötzen besondere Klemmverbindungen zu geben. Die Rheostaten werden hierdurch viel ausgiebiger verwendbar.

barten Endpunkten habe den Widerstand γ , welcher gegen w klein sein soll. Die Zuleitung des Stromes geschehe am m ten Widerstande von dem einen Ende des Systems gezählt, am m' ten von dem anderen Ende gezählt.

Ebenso geschehe die Ableitung am n ten, bez. dem n' ten Widerstande. Es ist also:

$$m + m' = n + n' = k + 1.$$

Heisst allgemein das Potential an der Eintrittsstelle in einen der Zweigwiderstände V , an der Austrittsstelle P , so ist die Stromstärke in diesem Zweige $= (V - P)/w$. Die ganze Stromstärke sei $= J$, so ist offenbar:

$$J = \frac{1}{w} (\Sigma V - \Sigma P).$$

Nun bezeichne V_1 das Potential an der Eintrittsstelle des Hauptstromes in das System, P_1 dasjenige an der Austrittsstelle. Unter der Annahme, dass die Ueberleitungswiderstände γ als Correctiongrössen behandelt werden können, werden die übrigen Potentiale an den Enden der nebengeschalteten Widerstände w leicht folgendermassen gefunden. Setzt man zur Abkürzung:

$$i = \frac{J}{k},$$

so fliesst von der Eintrittsstelle V_1 aus nach derjenigen Seite, auf welcher noch $m - 1$ Widerstände liegen, durch den nächsten Verbindungswiderstand γ ein Strom nahe gleich $(m - 1)i$. Das Potential an der nächsten Eintrittsstelle in einen Widerstand w ist also $V_2 = V_1 - (m - 1)i\gamma$. Von dort geht durch den zweiten Widerstand γ ein Strom nahe gleich $(m - 2)i$. Das Potential an der zweitnächsten Eintrittsstelle in einen Zweigwiderstand ist also:

$$V_3 = V_2 - (m - 2)i\gamma = V_1 - [(m - 1) + (m - 2)]i\gamma$$

und so weiter bis zur letzten Stelle V_m . Man hat also:

$$V_1 = V_1,$$

$$V_2 = V_1 - (m - 1)i\gamma,$$

$$V_3 = V_1 - [(m - 1) + (m - 2)]i\gamma,$$

$$\vdots$$

$$V_{m-1} = V_1 - [(m - 1) + (m - 2) + \dots + 2]i\gamma,$$

$$V_m = V_1 - [(m - 1) + (m - 2) + \dots + 2 + 1]i\gamma$$

Die Summe ist also:

$$\begin{aligned} V_1 + V_2 + \dots + V_m &= m V_1 - [(m-1)^2 + (m-2)^2 + \dots + 2^2 + 1^2] i \gamma \\ &= m V_1 - \frac{m(m-1)(2m-1)}{6} i \gamma. \end{aligned}$$

Ebenso erhält man nach der anderen Seite der Eintrittsstelle V_1 bis zum Potential V_m :

$$V_1 + V_2 + \dots + V_m = m' V_1 - \frac{m'(m'-1)(2m'-1)}{6} i \gamma.$$

Die ganze Summe der Potentiale V wird, da:

$$\begin{aligned} m + m' - 1 &= k, \\ \Sigma V &= k V_1 - \frac{m(m-1)(2m-1) + m'(m'-1)(2m'-1)}{6} i \gamma. \end{aligned}$$

Gerade so erhält man auf der Austrittsseite des Stromes:

$$\Sigma P = k P_1 - \frac{n(n-1)(2n-1) + n'(n'-1)(2n'-1)}{6} i \gamma.$$

Die Stromstärke J wird hiernach erhalten:

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{w} (\Sigma V - \Sigma P) \\ &= \frac{k}{w} (V_1 - P_1) - \frac{m(m-1)(2m-1) + \dots + n(n-1)(2n-1) + \dots}{6w} i \gamma. \end{aligned}$$

Ersetzt man hierin i wieder durch J/k , so wird:

$$J \left(\frac{w}{k} + \frac{\gamma}{6k^2} [m(m-1)(2m-1) + m'(m'-1)(2m'-1) + n(n-1)(2n-1) + n'(n'-1)(2n'-1)] \right) = V_1 - P_1.$$

Bezeichnet man den Gesamtwiderstand des Systems mit W , so spricht man damit die Beziehung aus:

$$JW = V_1 - P_1.$$

Daher ist der Factor von J in obiger Gleichung $= W$, also:

$$W = \frac{w}{k} + \frac{\gamma}{6k^2} [m(m-1)(2m-1) + m'(m'-1)(2m'-1) + n(n-1)(2n-1) + n'(n'-1)(2n'-1)].$$

Oder auch, weil $m + m' = n + n' = k + 1$ ist:

$$W = \frac{w}{k} + \gamma \frac{(k+1)(2k-3m-3n+1) + 3(m^2 + n^2)}{3k}.$$

Da w/k den Widerstand des Ganzen ohne Rücksicht auf die Ueberleitungswiderstände bedeutet, so gibt das zweite Glied die von den letzteren herrührende Zunahme des Gesamtwiderstandes an.

In dem speciellen Falle, dass die Stromzuleitung und

Ableitung in die äussersten Verzweigungsstellen erfolgt, und zwar gleichgültig ob an demselben oder an entgegengesetzten Enden, ist $m = n = k$, $m' = n' = 1$, und man hat:

$$W = \frac{w}{k} + \gamma \frac{(k-1)(2k-1)}{3k}.$$

Wird in der Mitte zu- und abgeleitet, so ist $m = m' = n = n' = \frac{1}{2}(k+1)$, und es wird:

$$W = \frac{w}{k} + \gamma \frac{k^2 - 1}{6k}.$$

Für eine grosse Anzahl k von nebengeschalteten Widerständen ist das Correctionsglied also bei Zuleitung in der Mitte viermal kleiner als bei Zuleitung an den Enden.

Bei unserem Rheostaten wird, wenn man alle Widerstände nebeneinander verbindet, die Correction in ihrem grösstmöglichen Betrage = 0,000 28 Ohm, kommt also bei den Einern allerdings noch in Betracht.

IV. Ueber die Berechnung der Fernwirkung eines Magnets; von Friedrich Kohlrausch.

(Aus den Sitzungsber. der math.-phys. Classe d. k. bayr. Acad. d. Wiss. 1887. Heft I; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Wenn man, um den Erdmagnetismus oder den Magnetismus eines Stabes zu bestimmen, ein Magnetometer nach den Gauss'schen Vorschriften aus mehreren Entfernungen ablenkt, so genügt die Beobachtung aus zwei Entfernungen und die Rechnung nach der Gauss'schen Formel nicht immer den Ansprüchen an die Genauigkeit. Eine dritte Entfernung hinzuzunehmen ist aber mindestens in der Beobachtung und Rechnung umständlich; ohne besondere Vorsicht kann man dadurch sogar zu grösserer Ungenauigkeit geführt werden.

Ich glaube, dass eine kleine Abänderung der Rechnung für den Fall, dass man mit einer kurzen Magnetometernadel arbeitet, diesen Uebelstand grossentheils beseitigen kann.

Ein gestreckter Magnet sei dadurch definirt, dass er auf dem Längenelement dx die Menge $f(x)dx$ freien Magnetismus

habe. x werde von der Mitte an gerechnet. Setzt man das über die ganze Länge ausgedehnte Integral:

$$(1) \quad \int f(x) x^n dx = M_n,$$

so wird die Kraft des Magnets auf einen Einheitspol im Abstände a von der Mitte des Magnets,

wenn der Pol in der verlängerten Axe des Magnets liegt (erste Gauss'sche Hauptlage):

$$(2, I) \quad k_I = \frac{2M}{a^3} \left(1 + \frac{2}{a^2} \frac{M_3}{M} + \frac{3}{a^4} \frac{M_5}{M} \dots \right);$$

wenn der Pol in der Senkrechten auf dem Mittelpunkt der magnetischen Axe liegt (zweite Hauptlage):

$$(2, II) \quad k_{II} = \frac{M}{a^3} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{1}{a^2} \frac{M_3}{M} + \frac{15}{8} \frac{1}{a^4} \frac{M_5}{M} \dots \right)^{1)}$$

$M = \int f(x) x dx$ bedeutet das magnetische Moment des Stabes.

Wir nehmen andererseits einen schematischen Magnet mit punktförmigen Polen an. l sei der Abstand dieser Pole voneinander. Dann hat man bekanntlich:

$$k_I = 2 \frac{M}{a^3} \left(1 - \frac{1}{4} \frac{l^2}{a^2} \right)^{-2} = 2 \frac{M}{a^3} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{l^2}{a^2} + \frac{3}{16} \frac{l^4}{a^4} \dots \right),$$

$$k_{II} = \frac{M}{a^3} \left(1 + \frac{1}{4} \frac{l^2}{a^2} \right)^{-3} = \frac{M}{a^3} \left(1 - \frac{3}{8} \frac{l^2}{a^2} + \frac{15}{128} \frac{l^4}{a^4} \dots \right).$$

Will man den wirklichen Magnet in der Rechnung durch einen solchen schematischen Magnet ersetzen, so wählt man den Polabstand l so, dass das erste Correctionsglied mit a^{-2} dadurch den richtigen Werth bekommt. Man erhält also, und zwar für Wirkungen aus beiden Hauptlagen identisch, die Beziehung:

$$l^2 = 4 \frac{M_3}{M}, \quad l = 2 \sqrt{\frac{M_3}{M}}.$$

Zugleich wollen wir aber auch denjenigen „Polabstand“

1) Vgl. z. B. Lamont, Hdb. d. Erdmagnetismus, Berlin 1849, p. 22. Diese Formeln setzen bekanntlich voraus, falls der Stab nicht ganz symmetrisch magnetisirt ist, dass man denselben ausser der einen Beobachtung noch mit verkehrten Polen benutzt und aus den beiden in diesen Lagen ausgeübten Kräften das Mittel nimmt. Dies geschieht ja bei allen Messungen.

berechnen, welcher das zweite Correctionsglied mit a^{-4} auf seinen richtigen Werth bringen würde. Zur Unterscheidung heisse dieser Polabstand l_2 . Wir erhalten, wieder für beide Hauptlagen identisch:

$$l_2^4 = 16 \frac{M_5}{M}, \quad l_2 = 2 \sqrt[4]{\frac{M_5}{M}}.$$

Van Rees hat einige Magnete auf die Vertheilung des freien Magnetismus untersucht.¹⁾ Er stellt seine Beobachtungen in der Weise dar, dass er das magnetische Moment des Stabelementes dx gleich $[a - b(\mu^x + \mu^{-x})] dx$ setzt. a , b und μ sind Constanten des Stabes, x ist der Abstand des betreffenden Längenelementes von der Stabmitte.

Die Dichte des freien Magnetismus auf dem Querschnitte x des Stabes findet man hieraus durch Differentiation, ohne Rücksicht auf das Vorzeichen:

$$f(x) = b\varepsilon(\mu^x - \mu^{-x}),$$

wo $\varepsilon = \log \text{nat } \mu$ ist. Ausserdem bleibt an den Stabenden noch die Menge s des freien Magnetismus:

$$s = a - b(\mu^l + \mu^{-l}),$$

wo $l = \frac{1}{2}L$ die halbe Stablänge bedeutet.

Hieraus erhält man:

$$\frac{1}{2}M = ls + \int_0^l x f(x) dx = ls + b \left[l(\mu^l + \mu^{-l}) - \frac{\mu^l - \mu^{-l}}{\varepsilon} \right].$$

Ferner:

$$\frac{1}{2}M_3 = l^3 s + \int_0^l x^3 f(x) dx$$

$$= l^3 s + b \left[\left(l^3 + \frac{6}{\varepsilon^2} l \right) (\mu^l + \mu^{-l}) - \left(\frac{3}{\varepsilon} l^2 + \frac{6}{\varepsilon^3} \right) (\mu^l - \mu^{-l}) \right],$$

und:

$$\frac{1}{2}M_5 = l^5 s + \int_0^l x^5 f(x) dx$$

$$= l^5 s + b \left[\left(l^5 + \frac{20}{\varepsilon^2} l^3 + \frac{120}{\varepsilon^4} l \right) (\mu^l + \mu^{-l}) - \left(\frac{5}{\varepsilon} l^4 + \frac{60}{\varepsilon^3} l^2 + \frac{120}{\varepsilon^5} \right) (\mu^l - \mu^{-l}) \right].$$

1) Van Rees, Pogg. Ann. 74. p. 219. 1848. Den ersten dieser Stäbe hat schon Riecke als Beispiel für seine theoretischen Untersuchungen über Magnetpole benutzt und die dem ersten Correctionsgliede entsprechende Grösse l berechnet. Wied. Ann. 8. p. 318. 1879.

Van Rees gibt die Constanten a , $\log b$ und $\log \mu$; ε und s sind hieraus berechnet.

Stab	Dicke	Länge	a	$\log b$	$\log \mu$	ε	s
I	2,0 cm	50,0 cm	1,48648	9.69062 ⁻¹⁰	0.01590	0,03661	0,06512
II	2,6 „	62,5 „	0,58646	8.97883	0.02348	0,05406	0,05297
III	1,65 „	80,2 „	0,46658	8.14700	0.03695	0,08505	0,03668.

Dies eingesetzt berechne ich die Polabstände I und I_2 und ihr Verhältniss zur Stablänge L :

Stab	L	I	I_2	I/L	I_2/L	I_2/I
I	50,0 cm	41,2 cm	42,9	0,824 ¹⁾	0,858	1,04
II	62,5 „	52,2 „	54,0	0,835	0,865	1,04
III	80,2 „	69,1 „	72,1	0,861	0,899	1,04.

Ich nehme noch die Vertheilungsweisen $f(x) = c \cdot x$ oder $\pm c \cdot x^2$, $c \cdot x^3$, $\pm c \cdot x^4$, ohne besondere Pole an den Stabenden. Hierfür berechnet sich:

$f(x)$	I/L	I_2/L	I_2/I
$c \cdot x$	0,775	0,809	1,04
$\pm c \cdot x^2$	0,816	0,841	1,03
$c \cdot x^3$	0,845	0,863	1,02
$\pm c \cdot x^4$	0,866	0,880	1,01.

Von den letzteren Formeln dürfte $c \cdot x^2$ sich durchschnittlich von der Wirklichkeit am wenigsten entfernen. Unter den Rees'schen Magneten weicht der Stab III, dessen Länge 50mal die Dicke übertrifft, von den gebräuchlichen Formen stark ab.

Aus diesen Zahlenzusammenstellungen folgt zweierlei:

1) Für die den gewöhnlichen Verhältnissen nächststehenden Vertheilungsweisen des Magnetismus in einem Stabe ist der aus dem ersten Correctionsglied abgeleitete „Polabstand“ I nahe $0,83 = \frac{5}{6}$ der Länge L . Selbst beträchtliche Aenderungen in der Annahme der Vertheilung lassen das Verhältniss in den Grenzen $\frac{4}{5}$ und $\frac{7}{8}$ bleiben. Die bisher ausgeführten Messung von Polabständen durch Schneebeli, v. Helmholtz, Töppler, sowie von Hallock und mir haben in der That Werthe innerhalb dieser Grenzen gegeben.

2) Der für das zweite Correctionsglied einzusetzende Polabstand I_2 weicht von dem aus dem ersten Gliede abgeleiteten nur wenig ab. Für genaue Rechnungen wird es

1) Diese Zahl ist schon von Riecke berechnet worden.

wahrscheinlich stets genügen, l_2 um $1/30$ grösser zu nehmen als l . Für die weitaus häufigsten Zwecke aber wird dieser kleine Unterschied ganz unwesentlich sein¹⁾, und man kann beide Glieder mit dem für das erste geltenden Polabstand l berechnen.

3) Das letztere führt dann aber zu einer sehr übersichtlichen Berechnungsweise, denn es heisst, dass man punktförmige Pole annehmen darf. Somit würden die Fernwirkungen k nach den Formeln zu berechnen sein:

$$(3) \quad \begin{array}{ll} \text{Erste HL.} & \text{Zweite HL.} \\ k_I = 2 \frac{M}{a^3} \left(1 - \frac{1}{4} \frac{l^2}{a^2}\right)^{-2}, & k_{II} = \frac{M}{a^3} \left(1 + \frac{1}{4} \frac{l^2}{a^2}\right)^{-\frac{3}{2}}. \end{array}$$

Anwendung auf die Beobachtungen. Es werde zunächst die gewöhnliche Gauss'sche Anordnung vorausgesetzt, bei welcher die Ablenkungen φ_1 und φ_2 eines Magnetometers aus den zwei Abständen a_1 und a_2 beobachtet werden. Der Polabstand l der Nadel sei hinreichend klein, dass Glieder über l^2/a^2 nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

Aus den Formeln (3) lässt sich leicht ableiten, dass man das Verhältniss des Stabmagnetismus M zum Erdmagnetismus H zu berechnen hat:

$$(4) \quad \begin{array}{ll} \text{Erste HL.} & \text{Zweite HL.} \\ \frac{M}{H} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{a_1^2 - a_2^2}{\sqrt{\frac{a_1}{\tan \varphi_1}} - \sqrt{\frac{a_2}{\tan \varphi_2}}} \right\}^2, & \left\{ \frac{a_1^2 - a_2^2}{\tan \varphi_1 - \frac{2}{3}} - \tan \varphi_2 - \frac{2}{3}} \right\}^{\frac{2}{3}}. \end{array}$$

Man hat hier freilich nicht wie bei Gauss denselben Ausdruck für beide Lagen²⁾, aber hierauf kommt doch in in Anbetracht der grösseren Genauigkeit unserer Ausdrücke nichts an.

1) Bei Magnetometerablenkungen wird man die kleinste Entfernung a mindestens wohl gleich dem Vierfachen des Polabstandes setzen dürfen. Die Vernachlässigung des Gliedes mit l^4/a^4 kann hier einen Fehler von $1/1000$ bewirken und ist, wie schon Lamont bemerkte, keineswegs immer gestattet. Vgl. auch Riecke l. c. p. 325. Der Unterschied von $1/10000$ aber, der bei der Ersetzung von l_2 durch l entsteht, wird in den seltensten Fällen irgend eine Bedeutung haben.

2) Gauss hat, vom Factor $1/2$ abgesehen, für beide Fälle den Ausdruck $M/H = (a_1^5 \tan \varphi_1 - a_2^5 \tan \varphi_2)/(a_1^2 - a_2^2)$.

Sollen die Polabstände aus diesem Versuche ein für allemal bestimmt werden, um künftig nur einer Beobachtung aus einem Abstände zu bedürfen, so findet man:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Erste HL.} \\ l^2 - 4l'^2 = 4 \frac{\sqrt{a_1^3 \operatorname{tg} \varphi_1} - \sqrt{a_2^3 \operatorname{tg} \varphi_2}}{\sqrt{\frac{\operatorname{tg} \varphi_1}{a_1}} - \sqrt{\frac{\operatorname{tg} \varphi_2}{a_2}}}, \\ \\ \text{Zweite HL.} \\ l^2 - 4l'^2 = 4 \frac{a_1^2 \operatorname{tg} \varphi_1^{3/2} - a_2^2 \operatorname{tg} \varphi_2^{3/2}}{\operatorname{tg} \varphi_1^{3/2} - \operatorname{tg} \varphi_2^{3/2}}. \end{array} \right.$$

Hieraus, oder wenn l und l' anderweitig bekannt sind¹⁾, findet sich aus einer zu dem Abstände a beobachteten Ablenkung φ :

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Erste HL.} \quad \frac{M}{H} = \frac{1}{2} a^3 \operatorname{tg} \varphi \left(1 - \frac{1}{4} \frac{l^2 - 4l'^2}{a^2} \right)^2, \\ \\ \text{Zweite HL.} \quad \frac{M}{H} = a^3 \operatorname{tg} \varphi \left(1 + \frac{1}{4} \frac{l^2 - 4l'^2}{a^2} \right)^{3/2}. \end{array} \right.$$

Scheibenförmige Magnetnadeln. Magnetisirte, vertical stehende Stahlspiegel sind für kleine Magnetometer bequem. Die Formeln (4) oder auch (5) und (6) im Zusammenhange kann man natürlich hier ohne weiteres anwenden. Hat man aber z. B. einen Magnetstab, dessen Polabstand anderweitig bekannt ist, so wird man wünschen, die Correction wegen der Anwendung der Magnetnadel selbständig zu kennen. Man wird dieselben für kleine Scheiben meistens genügend genau folgendermassen schätzen können.

Wir nehmen einen Kreis vom Halbmesser ρ gleichförmig

1) Ist die Nadel nicht so kurz, dass man die höheren Glieder vernachlässigen darf, so werden auch für diese Correction am besten die Formeln benutzt (vgl. z. B. Riecke, l. c. p. 325), die sich auf punktförmige Pole beziehen.

Es wird vorgeschlagen, den Polabstand aus den Convergenzpunkten der Kraftlinien des Magnets, die man mittelst Eisenstaub bestimmt, zu ermitteln. Dies würde freilich bequem sein; aber um das Verfahren zu rechtfertigen, müsste zuerst nachgewiesen werden, dass die genannten Schnittpunkte praktisch für die Fernpole gesetzt werden können. Theoretisch ist dies bekanntlich im allgemeinen nicht der Fall.

magnetisirt an. Der freie Magnetismus befindet sich dann auf dem Umfange des Kreises, und das Längenelement ds des letzteren wird eine Menge $\pm c ds \cdot dy/ds = \pm c dy$ enthalten, wenn y den Abstand des Elementes ds von dem horizontalen Durchmesser der Scheibe bedeutet, welcher letztere die magnetische Axe darstellt. Das magnetische Moment der Scheibe ist dann:

$$(7) \quad M' = \int_{-e}^e 2 \sqrt{\varrho^2 - y^2} c dy = c \varrho^2 \pi.$$

Erste Hauptlage. Auf diese Nadel wirke ein Magnet, der im Abstände a von derselben in der Senkrechten auf ihrem Mittelpunkte liege. Die Kraft des Magnets auf einem Einheitspol im Mittelpunkte der Nadel sei $= k_I$. Die zur Scheibenebene senkrechte Componente der Kraft, welche der Magnet auf das Element $c dy$ des freien Magnets ausübt, ist dann, unter Vernachlässigung höherer Potenzen von ϱ/a , gleich¹⁾:

$$k_I \left(1 - 3 \frac{\varrho^2}{a^2}\right) c dy.$$

Der Correctionsfactor $1 - 3 \varrho^2/a^2$ ist offenbar für alle Punkte der Peripherie derselbe, und muss also auch für das gesammte auf die Nadel ausgeübte Drehungsmoment gelten. Das letztere ist also gleich:

$$(8I) \quad k_I M' \left(1 - 3 \frac{\varrho^2}{a^2}\right).$$

Zweite Hauptlage. Der Magnet steht senkrecht zum Meridian. Die vom Magnet auf einen Einheitspol im Mittel-

1) Der Magnet M werde in zwei Componenten $M \cos \varphi$ und $M \sin \varphi$ zerlegt, wo $\sin \varphi = \varrho / \sqrt{a^2 + \varrho^2}$. Die erstere Componente übt aus 1. HL. eine Kraft auf ein magnetisches Theilchen 1 in der Peripherie des Kreises aus, die wir, weil in dieser Correction der Magnet als kurz betrachtet werden kann, schreiben dürfen $= 2 M \cos \varphi \cdot (a^2 + \varrho^2)^{-3/2}$. Die zur Scheibe senkrechte Componente dieser Kraft ist $2 M \cos^2 \varphi \cdot (a^2 + \varrho^2)^{-3/2}$. Ebenso rührt von der anderen Magnetcomponente her $- M \sin^2 \varphi \cdot (a^2 + \varrho^2)^{-3/2}$. Beide zusammen geben also $M (a^2 + \varrho^2)^{-3/2} (2 \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) = 2 M a^{-3} (1 - \frac{3}{2} \varrho^2/a^2) (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \varphi)$. Nun für $\sin \varphi$ seinen Werth eingesetzt und ϱ^4/a^4 vernachlässigt, erhält man $2 M a^{-3} (1 - 3 \varrho^2/a^2)$.

punkte der Kreisscheibe ausgeübte Kraft heisse k_{II} . Ein Element freien Magnetismus $c dy$ oder $cdx \cdot x/\sqrt{\varrho^2 - x^2}$ mit der Abscisse x erfährt dann eine Kraft gleich:

$$x = k_{II} \cdot cdx \frac{x}{\sqrt{\varrho^2 - x^2}} \frac{a^3}{(a^3 + \varrho^3 - 2ax)^{3/2}}.$$

Das in derselben Horizontalen gegenüberliegende ebenso grosse Element erhält die Kraft:

$$x' = k_{II} \cdot cdx \frac{x}{\sqrt{\varrho^2 - x^2}} \frac{a^3}{(a^3 + \varrho^3 + 2ax)^{3/2}}.$$

Das von diesen beiden Theilen herrührende Drehungsmoment ist $= (x + x')x$, wofür man durch Reihenentwicklung findet:

$$2k_{II}c \left(1 - \frac{3}{2} \frac{\varrho^2}{a^2}\right) \left(1 + \frac{15}{2} \frac{x^2}{a^2}\right) \frac{x^2 dx}{\sqrt{\varrho^2 - x^2}}.$$

Das Integral dieses Ausdrucks von $-\varrho$ bis ϱ genommen gibt das gesammte Drehungsmoment. Man findet mit erlaubten Kürzungen:

$$(8 \text{ II}) \quad k_{II} \cdot c \varrho^2 \pi \cdot \left(1 - \frac{3}{2} \frac{\varrho^2}{a^2}\right) \left(1 + \frac{45}{8} \frac{\varrho^2}{a^2}\right) = k_{II} \cdot M' \left(1 + \frac{33}{8} \frac{\varrho^2}{a^2}\right).$$

Was die Grösse ϱ anlangt, so haben Hallock und ich gefunden, dass bei der Anwendung einer Stahlscheibe vom Durchmesser d in der Tangentenbusssole der freie Magnetismus im Abstände $\varrho = 0,40 \cdot d$ von dem Mittelpunkte anzunehmen war.¹⁾

Man wird nicht weit fehlgreifen, wenn man diese Annahme auf unseren Fall überträgt. Thut man dies, so beträgt also der Correctionsfactor wegen der Dimensionen der Scheibe für das aus einem Abstände a durch einen Magnet ausgeübte Drehungsmoment:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{erste HL.} & 1 - 3 \frac{\varrho^2}{a^2} = 1 - 0,48 \frac{d^2}{a^2}, \\ \text{zweite HL.} & 1 + \frac{33}{8} \frac{\varrho^2}{a^2} = 1 + 0,66 \frac{d^2}{a^2}, \end{array} \right.$$

also die Coëfficienten nahe $\frac{1}{2}$, bez. $\frac{2}{3}$.

Vergleicht man diese Ausdrücke mit denjenigen für gestreckte Nadeln vom Polabstande l' , nämlich $1 - \frac{3}{4} l'^2/a^2$

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 22. p. 411. 1884.

und $1 + \frac{3}{2} l'^2/a^2$, so sieht man $0,48d^2$ statt $\frac{3}{4} l'^2$ und $0,66d^2$ statt $\frac{3}{2} l'^2$ eintreten.

Man kann also die dort gegebenen Ausdrücke, Gl. (6), auch auf die Scheibennadeln vom Durchmesser d anwenden, wenn man als „Polabstand“ einer Scheibennadel einsetzt:

in erster HL. $l' = 0,80 \cdot d$,

in zweiter HL. $l' = 0,66 \cdot d$.

Diese Betrachtung beansprucht natürlich nichts weiter, als in Ermangelung exacter Angaben eine ungefähre Schätzung der für Scheibennadeln aus ihren Dimensionen entspringenden Correctionen zu geben. Für kleine Scheiben wird dieselbe häufig ausreichend genau sein.

V. Nachtrag zu meiner Ohmbestimmung; von F. Himstedt.

Bei meiner Bestimmung des Ohm¹⁾ habe ich mich einer Methode bedient, die es gestattet, den in absolutem Maasse zu messenden Widerstand direct in Form einer Siemens-Einheit zu benutzen. Ich hatte damals zu dem Zwecke von der Firma Siemens und Halske drei Einheiten bezogen, eine Doseneinheit und zwei sogenannte Gefässeinheiten, bei welch letzteren behufs sicherer Temperaturmessung, resp. Constanthaltung der Temperatur, der Behälter mit isolirender Flüssigkeit gefüllt und dann noch in ein Flüssigkeitsbad eingesenkt werden kann. Da alle bis dahin ausgeführten Reproductionen der Quecksilbereinheit gezeigt hatten, dass die von Siemens und Halske gelieferten Etalons thatsächlich den angegebenen Werth besaßen, so habe ich es nicht für nöthig gehalten, für meine Versuche selbst eine Quecksilbereinheit anzufertigen, sondern habe den Nominalwerth der gelieferten Einheiten als richtig angenommen. Um sicher zu sein, dass nicht etwa ein zufälliger Fehler bei der Justirung untergelaufen sei, hatte ich eine Einheit ge-

1) Himstedt, Wied. Ann. 26. p. 547. 1885.

nommen, Nr. 3194, die im April 1884, und zwei Nr. 3618 und 3619, die im März 1885 angefertigt waren. Ich hatte dieselben am 26. April 1885 vor Beginn der Versuche und am 12. Juli 1885, nachdem dieselben im wesentlichen beendet waren, miteinander verglichen und ihr Verhältniss beide Male in Uebereinstimmung mit den Angaben von Siemens und Halske gefunden. Nach diesen sollte bei $18,2^{\circ}$ C. Nr. 3618 zu Nr. 3619 zu Nr. 3194 sich verhalten wie $0,998\,779 : 0,999\,028 : 1$. Ich fand am 26. April 1885: $0,998\,827 : 0,999\,097 : 1$ und am 12. Juli 1885: $0,998\,843 : 0,999\,062 : 1$. Da nun 3194 ausser zu jenen Vergleichen gar nicht, 3618 nur zu wenigen Versuchen, 3619 aber zu allen Vorversuchen und 67 definitiven Messungen benutzt war, auch das Alter der Einheiten, wie schon erwähnt, verschieden war, so glaubte ich, aus jenen Vergleichen schliessen zu dürfen, dass auch der absolute Werth der Einheiten sich nicht merklich geändert hätte, da ich es für ausgeschlossen hielt, dass sich dieselben so gleichmässig geändert haben sollten. Leider hat sich diese Annahme als falsch erwiesen. Um ganz sicher zu gehen, sandte ich im November 1885 nach Abschluss der Arbeit Nr. 3619 an Siemens und Halske mit der Bitte, die Einheit nochmals mit einer Quecksilbernornale zu vergleichen. Hr. Dr. Frölich hatte die Güte, diese Vergleichung vorzunehmen, und fand bei wiederholten Messungen im Februar und April 1886:

Nr. 3619 = 1 S.-E. bei $17,3^{\circ}$ C. $\alpha = 0,000\,363$,
während im März 1885 gefunden war

Nr. 3619 = 1 S.-E. bei $20,9^{\circ}$ C. $\alpha = 0,000\,36$,
sodass also danach eine Widerstandszunahme von $0,0013$ S.-E. stattgefunden hätte. Da aber ausserdem inzwischen von Siemens und Halske für die Berechnung des Ausbreitungswiderstandes die von Lord Rayleigh gegebene Formel angenommen war, wodurch bei einer ihrer Röhren von 1 S.-E. Widerstand eine Correction von $-0,00022$ sich ergeben hatte, so ergibt sich im ganzen für Nr. 3619 eine Zunahme des Widerstandes um $0,00152$ S.-E.

Sobald ich die Einheit zurückerhalten, habe ich im April 1886 Vergleichen derselben mit den beiden anderen vor-

genommen, die das folgende Resultat ergaben. Wenn wir nach oben annehmen, dass 3619 eine Zunahme von 0,00152 S.-E. erfahren hat, so ergibt sich eine Zunahme:

für 3618 von 0,00128,

„ 3194 „ 0,00152.

Hr. Dr. Frölich hatte weiter noch die Güte, auch 3618 und 3194 mit Quecksilbernormalen zu vergleichen und theilte mir als Gesammtresultat der im Juni und Juli 1886 ausgeführten Messungen mit:

„Die Widerstandszunahme beträgt darnach:

bei Gefässeinheit 3618 in 16 Monaten 0,00164 S.-E.

„ „ 3619 „ 12½ „ 0,00151 „

bei Doseneinheit 3194 „ 27 „ 0,00205 „.

Nachdem ich alle Einheiten im December 1886 zurückerhalten hatte, habe ich selbst auch wieder eine Vergleichung ausgeführt und gefunden: Unter der Voraussetzung, dass

Nr. 3619 eine Zunahme von 0,00152 S.-E.

erfahren, ergibt sich für:

Nr. 3618 eine Zunahme von 0,00144 S.-E.

„ 3194 „ „ „ 0,00169 „.

Die Differenzen, welche meine Messungen für 3194 gegenüber den von Hrn. Dr. Frölich gefundenen Werthen zeigen, finden zum Theil wohl ihre Erklärung in der Schwierigkeit einer genauen Temperaturbestimmung bei den gewöhnlichen Doseneinheiten, und ich glaube, meinen Messungen denselben Werth beilegen zu sollen, wie jenen, besonders da ich die zweite Messung mit ganz anderen Apparaten (Brücke, Widerstandskasten, Galvanometer, Thermometer waren andere) ausgeführt habe.

Die vorstehend mitgetheilten Zahlen erscheinen besonders um deswillen beachtenswerth, weil sie zeigen, dass alle drei Einheiten, obgleich von verschiedenem Alter und obgleich ganz verschieden benutzt, sich fast genau in demselben Verhältniss geändert haben. Die Firma Siemens und Halske hatte die Güte, mir als mögliche Erklärung dieser Erscheinung noch das Folgende zu schreiben: „... Wir fügen hinzu, dass ähnliche Widerstandszunahmen an einer Reihe von Neusilbernormalen constatirt wurden, deren Anfertigung aus

derselben Zeit stammt, in welcher die obigen Normalen erstellt wurden, und bemerken dabei, dass eine so erhebliche Widerstandszunahme bei Neusilberdrähten von uns bisher nicht constatirt wurde. Was die Erklärung dieser Erscheinung betrifft, so ist es wahrscheinlich, dass die in unserem Etablissement geltende Vorschrift der langen Ablagerung der Neusilberdrähte durch jetzt nicht mehr constatirbare Versehen in diesen Fällen nicht beobachtet und nicht genügend abgelagerter Draht für obige Normalen verwendet wurde.

Um die Wiederkehr so störender Aenderungen zu vermeiden, haben wir Einrichtungen dahin getroffen, 1) dass das Neusilber in möglichst gleichmässiger Zusammensetzung und aus möglichst reinen Rohmaterialien hergestellt wird, 2) dass von jedem Gussblock eine chemische Analyse genommen wird, 3) dass die Drähte nach der Bessinnung und Wickelung wenigstens 6 Monate lagern, bevor sie zur Herstellung von Etalons und Widerstandskasten verwendet werden.“

Ob diese Erklärung die richtige, resp. ausreichende, wird sich nachträglich schwer entscheiden lassen, so wenig ich auch an der Richtigkeit der ursprünglichen Bestimmung zweifle, aber dazu müsste dieselbe doch wohl mit vollster Sicherheit bewiesen werden können. Dass die letzte Bestimmung richtig, dafür spricht ausser der Uebereinstimmung der vielfachen von Siemens und Halske gütigst ausgeführten Messungen auch das Resultat, welches Hr. Glazebrook erhielt bei einer Vergleichung von 3619 mit 1 B.-A.-U., welche er auf meine Bitte die Güte hatte auszuführen. Es ergab sich als Mittel aus zwei Vergleichungen mit je vier Beobachtungen:

$$\text{Nr. 3619} = 0,95374 \text{ B.-A.-U.} \pm 0,00003 \text{ bei } 16,25^\circ \text{ C.}$$

Da Nr. 3619 bei $16,25^\circ$ nach oben = 0,9996 S.-E., so ergibt sich hieraus:

$$1 \text{ S.-E.} = \frac{0,95374}{0,9996} = 0,95412 \text{ B.-A.-U.,}$$

welcher Werth, wie Hr. Glazebrook bemerkte, zufällig genau gleich dem von Lord Rayleigh für jenes Verhältniss gefundenen ist.

Es entzieht sich natürlich auch jeglicher Beurtheilung, wann die Aenderung des Widerstandes eingetreten, resp. in welcher Beziehung zur Zeit dieselbe steht. Da ich bei meiner Ohmbestimmung unter Zugrundelegung des Werthes:

Nr. 3619 = 1 S.-E. bei 20,9^o C. gefunden,

hatte: 1 Ohm = 1,0601 S.-E.¹⁾,

und jetzt sich für 3619 ein Werth ergeben hat, der um 0,00152 grösser ist, so kann ich als Resultat jener Arbeit nur zwei Grenzen angeben, zwischen denen der Werth des Ohm nach meiner Bestimmung liegt, nämlich der Werth eines Ohm liegt hiernach zwischen:

1,0601 S.-E. und 1,0616 S.-E.

Ich beabsichtige die Untersuchung später wieder aufzunehmen, habe aber geglaubt, diese Notiz veröffentlichen zu sollen einmal, weil ich in der nächsten Zeit durch andere Arbeiten in Anspruch genommen bin und das Resultat meiner Messungen nicht gern so lange uncorrectirt lassen wollte, dann aber auch weil die hier constatirte bedeutende und gleichmässige Aenderung mehrerer Neusilberrollen vielleicht ein allgemeineres Interesse beanspruchen kann, denn dieselbe zeigt, dass man Widerstände aus Neusilberdraht stets nur mit der allergrössten Vorsicht benutzen darf, und dass man im besonderen aus dem ungeänderten Verhältnisse mehrerer solcher Widerstände nicht ohne weiteres den Schluss ziehen darf, dass dieselben auch absolut genommen ungeändert geblieben seien.

Ich habe in der ganzen einschlägigen Literatur keine präzisen Angaben darüber finden können, wie lange man nach der Anfertigung von Neusilberrollen warten muss, um eines constanten Widerstandes sicher zu sein, noch in welcher Abhängigkeit die eintretenden Veränderungen von der Dicke und sonstigen Beschaffenheit der Drähte, von der häufigeren oder selteneren Benutzung derselben, der Intensität der durchgeschickten Ströme etc. stehen. Bis jetzt ist man, glaube ich, ziemlich allgemein der Ansicht gewesen, wie das auch aus den oben angeführten Vorschriften von Siemens und

1) F. Himstedt, Wied. Ann. 28. p. 353. 1886.

Halske und ähnlichen von Hartmann und Braun¹⁾ hervorgeht, dass schon circa 6 Monate nach der Wickelung die Neusilberrollen einen hinreichend unveränderlichen Widerstand darboten. Ich glaube aber nicht, dass man die eingangs mitgetheilten Beobachtungen hiermit in Einklang bringen kann, und dasselbe gilt mehr oder weniger von verschiedenen Beobachtungen, die gelegentlich der Ohmbestimmungen über diesen Punkt gemacht sind.

Im allgemeinen sprechen die hier gemachten Erfahrungen sehr zu Gunsten der Neusilberwiderstände. Mit Ausnahme des Hrn. Lorenz, der seine Messungen direct an Quecksilberröhren ausgeführt hat, haben alle Beobachter bei ihren Ohmbestimmungen Neusilberwiderstände benutzt und sind, glaube ich, alle in ähnlicher Weise vorgegangen wie ich, d. h. sie haben die Neusilberrollen vor den Beobachtungen mit Quecksilberröhren verglichen, resp. vergleichen lassen, und haben die Vergleichung wiederholt, nachdem die eigentlichen Messungen beendet waren, und bei keinem hat sich, soviel mir bekannt, eine namhafte Aenderung des Neusilberwiderstandes constatiren lassen.²⁾ Auf der anderen Seite finden sich aber gerade in jenen Publicationen auch wieder beachtenswerthe Beispiele von Widerstandsänderungen bei Neusilberdrähten.

Bei Hrn. Dorn³⁾ findet sich p. 798 unter den Angaben über die Calibrirung eines Widerstandskastens und Zurückführung der einzelnen Theile desselben auf eine von Hrn. Fröhlich mit einer Quecksilbernormalen verglichenen Einheit die Bemerkung: „Gegen die ein Jahr vorher gefundenen Werthe zeigen die obigen Differenzen. Da aber im April 1881 nur die durch den bewegten Magnet inducirten Ströme

1) Hartmann u. Braun, *Electrotechn. Anz.* Nr. 22. 1886.

2) Es würde auf dem angegebenen Gesichtspunkte, vielleicht auch mit Rücksicht auf meine ungünstigen Erfahrungen, entschieden von Interesse sein, wenn diejenigen Beobachter, welche eine nachträgliche Controle ihrer Einheiten noch nicht ausgeführt, resp. das Resultat derselben noch nicht bekannt gegeben haben, dies noch thun werden.

3) E. Dorn, *Wied. Ann.* 17. p. 773. 1882.

die Widerstände durchflossen haben, so ist die Aenderung jedenfalls schon vorher erfolgt.“

Hr. G. Wiedemann¹⁾ hat bei einer Siemens'schen Doseneinheit constatirt, dass dieselbe sich in 21 Jahren um 0,002 S.-E. geändert hat. Hr. Wiedemann fügt hinzu, dass durch die Einheit von nicht besonders geübten Praktikanten wohl auch öfter stärkere Ströme hindurchgeschickt sein könnten. Beide Herren berühren damit einen Punkt, der meines Erachtens nach der Aufklärung bedarf. Dass durch die Rolle des Hrn. Wiedemann ein so starker Strom hindurchgegangen sein sollte, dass dadurch die Löthstellen erweicht und geändert wären, ist doch wohl kaum anzunehmen. Welches ist dann nun aber die erlaubte Stromintensität?

Hr. Strecker hat die Vermuthung ausgesprochen, dass die Differenz in den Werthen, welche Hr. Glazebrook²⁾ und er selbst bei Vergleichung von Quecksilbernormalen mit einer von ihm angefertigten Copie aus Neusilberdraht erhalten haben, sich möglicherweise aus einer Widerstandsvergrößerung des letzteren erklären lasse.

Eine werthvolle Beobachtung über die hier in Frage kommende Erscheinung enthält der Report of the Committee appointed for the purpose of constructing and issuing practical standards for use in electrical measurements vom Jahre 1883. Danach sind 8 Widerstandsrollen im Jahre 1867 von Hockin, im Jahre 1876 von Chrystal und Saunder und 1879—1881 von Fleming miteinander verglichen. Hr. Fleming findet, dass die Rollen bei den betreffenden Temperaturen, bei welchen jede derselben ursprünglich genau gleich 1 B.-A.-U. war, nicht mehr einander vollkommen gleich sind. Die grösste Differenz zwischen zwei Rollen beträgt 0,0011 B.-A.-U. Darf man nun hieraus allein schliessen, dass auch der absolute Werth der Widerstandsrollen sich nur um entsprechend kleine Beträge geändert habe? Nach den oben mitgetheilten Erfahrungen bin ich geneigt, mit Nein zu antworten. Ebenso kann ich auch eine Beobach-

1) G. Wiedemann, Abhdlgn. der Berl. Acad. vom Jahre 1884.

2) Glazebrook, Phil. Mag. 20. p. 354. 1885.

tung des Hrn. Glazebrook¹⁾, der für das Verhältniss zweier Widerstandsrollen im Jahre 1884 fand: 10:9,98335, während Lord Rayleigh 1882 dafür 10:9,98330 gefunden hatte, nicht mehr als ausreichenden Beweis dafür ansehen, dass beide Rollen in ihrem Widerstande vollkommen ungeändert geblieben sind.

Ich glaube, so lange die Bedingungen der Unveränderlichkeit des Neusilberwiderstandes nicht durch ausgiebigere Versuche und Erfahrungen festgestellt sind, wird man bei Arbeiten, welche eine Genauigkeit von 0,001 erfordern, immer auf die Quecksilberwiderstände recurriren und die benutzten Neusilberrollen vor und nach der Arbeit mit jenen vergleichen müssen. Für die Verwendung in der Praxis dürften dagegen die hier in Frage kommenden Aenderungen der Neusilberwiderstände ohne grössere Bedeutung sein.

Darmstadt, März 1887.

VI. *Einfache Methode, ein Galvanometer zu graduiren; von O. Grotrian.*

(Hierzu Taf. V Fig. 6.)

Bei der Graduierung eines Galvanometers hat sich der Verfasser kürzlich eines Verfahrens bedient, welches nicht bekannt zu sein scheint; denn dasselbe ist nicht enthalten unter den Methoden, welche in G. Wiedemann's Werke: Die Lehre von der Electricität²⁾, beschrieben sind. Das Verfahren möge hier mitgetheilt werden, da dasselbe bezüglich der Einfachheit und Genauigkeit den bereits bekannten Methoden mindestens gleichstehen dürfte.

Die Versuchsanordnung ist sehr ähnlich derjenigen bei der bekannten Poggendorff'schen Compensationsmethode. Das zu graduirende Galvanometer *Gt*, s. Fig. 6, wird durch

1) Glazebrook, Chem. News 50. p. 256. 1884.

2) G. Wiedemann, Electricität 3. p. 281. Braunschweig 1883.

einen kurzen dicken Draht, dessen Widerstand vernachlässigt werden kann oder anderenfalls in Rechnung zu ziehen ist, mit einem Rheostaten R verbunden in den Stromkreis A einer Säule von der electromotorischen Kraft S eingeschaltet. Die Leitung enthält ausserdem einen veränderlichen Widerstand R_1 , der nur zur Stromregulirung dient und daher nicht bekannt zu sein braucht. An die Verbindungsstellen a und b des Galvanometers und des Rheostaten R mit der übrigen Leitung des Kreises A ist eine Zweigleitung B angelegt, welche ein constantes Element oder eine constante Säule von der electromotorischen Kraft E , ein empfindliches Galvanoskop G und einen Stromunterbrecher enthält. Das Element E muss so eingeschaltet werden, dass gleichnamige Pole von E und S mit a sowie mit b verbunden sind. Ausserdem muss $E < S$ sein.

Durch den Rheostaten R wird so viel Widerstand r_0 eingeschaltet, dass in der Leitung $aEGsb$ der Strom verschwindet. Man hält dieselbe nicht längere Zeit geschlossen, als zum Beobachten der Nadelstellung des Galvanoskops erforderlich ist. Hat man auf diese Weise das Element E compensirt, so ist die Potentialdifferenz in a und b gleich E .

Der Regulirwiderstand in R_1 sei zunächst so gewählt, dass die Intensität J_0 des in dem Kreise A fliessenden Stromes gleich derjenigen sei, für welche das Instrument bereits geacht ist (z. B. durch Vergleichung mit einem Voltameter). Bezeichnet dann α_0 den am Galvanometer abgelesenen Winkel, g den Galvanometerwiderstand, so ist:

$$J_0 = f(\alpha_0) = \frac{E}{g + r_0}.$$

Wird nun bei einer anderen unbekannten Stromstärke J_1 , für welche der Winkel α_1 abgelesen sei, das Element abermals compensirt, und bezeichnet r_1 den für diesen Fall in R eingeschalteten Widerstand, so ist:

$$J_1 = f(\alpha_1) = \frac{E}{g + r_1}.$$

Da nun: $E = J_0(g + r_0)$, so ist: $J_1 = J_0 \frac{g + r_0}{g + r_1}$
in Zahlen bestimmt.

Benutzt man als Regulirwiderstand R_1 einen Stöpselrheostaten, so gelingt es im allgemeinen nicht, die Nadel in G_s auf Null zu bringen. Man beobachtet dann bei etwas zu grossem und etwas zu kleinem Widerstande in R_1 und interpolirt aus den beiden am Galvanometer und Galvanoskop abgelesenen Winkeln denjenigen Winkel für das Galvanometer, welcher der Nullstellung des Galvanoskops entspricht. Um die in diesem Falle im Zweige B auftretenden schwachen Ströme der Empfindlichkeit des Galvanoskops anzupassen, wird man zweckmässig in den Zweig B einen Regulirwiderstand R_2 einschalten.

Bei dem beschriebenen Graduirungsverfahren sind Fehler infolge von Variationen der electromotorischen Kraft ausgeschlossen. Denn diese sind bei einem nahezu stromlosen constanten Elemente, welches nur kurze Zeit geschlossen wird, an sich von minimalem Betrage und können nöthigenfalls leicht berücksichtigt werden, dadurch, dass man zwischen den einzelnen Beobachtungen die erste von Zeit zu Zeit wiederholt.

Um über die Brauchbarkeit des Compensationsverfahrens ein Urtheil zu gewinnen, wurde dasselbe auf ein Siemens'sches Torsionsgalvanometer angewandt. Es war $E = 1$ Daniell, $S = 2$ Daniell. Als Galvanoskop diente dasjenige eines Siemens'schen Universalgalvanometers. Später wurden die Angaben des Torsionsgalvanometers verglichen mit denen eines aperiodischen Spiegelgalvanometers von Siemens, welches mit passendem Nebenschluss versehen mit dem Torsionsgalvanometer in denselben Stromkreis eingeschaltet war.

In den beiden folgenden Tabellen sind die Ergebnisse beider Versuchsmethoden zusammengestellt.

Tabelle I.
Compensationsverfahren.

α	$\Delta\alpha$	r	α	$\Delta\alpha$	r
26,24	-0,02	42 Ohm	125,36	$\pm 0,00$	8 Ohm
49,20	-0,18	22 "	150,60	-0,13	6,5 "
75,28	-0,10	14 "	161,44	-0,21	6 "
94,15	-0,16	11 "			

Tabelle II.

Vergleichung mit dem Spiegelgalvanometer.

α	$\Delta\alpha$	n	q	$\operatorname{tg} q$
25,22	-0,12	91,72	2° 22' 12"	0,04139
49,25	-0,19	180,12	4 37 28	0,08089
74,97	-0,25	276,75	7 1 25	0,12320
Anderer Nebenschluss.				
74,97	-0,25	123,35	3° 10' 54"	0,05559
100,08	-0,03	165,58	4 15 25	0,07443
125,14	$\pm 0,00$	207,75	5 19 7	0,09310
150,12	-0,16	249,91	6 21 57	0,11156
159,94	-0,45	266,23	6 46 0	0,11865

Die mit α überschriebene Columnne in Tab. I enthält die Angaben des Torsionsgalvanometers, die der Nullstellung des Galvanoskops entsprechen. Dieselben sind durch Interpolation (s. oben) erhalten. Die zweite Decimale ist noch angegeben, da bei der Ablesung am Galvanometer zwanzigstel Doppelgrade geschätzt wurden. In der dritten Columnne sind unter r die Widerstände angegeben, welche im Rheostaten R eingeschaltet waren. Für den zu r zu addirenden Galvanometerwiderstand war $g = 0,99$ Ohm in die Rechnung einzuführen, wie sich durch eine Vergleichung desselben mit dem Widerstandskasten R ergab. Die Reihe unter $\Delta\alpha$ enthält die Correctionen, welche zu den abgelesenen Winkeln α hinzuzufügen sind, sodass das Verhältniss der corrigirten Winkel zugleich dasjenige der Stromstärken darstellt. Da eine Vergleichung des Torsionsgalvanometers mit einem Voltameter nicht vorgenommen war, so wurde die Berechnung unter der Annahme durchgeführt, dass die Correction für $\alpha = 125$ gleich Null sei.

In Tab. II haben die mit α und $\Delta\alpha$ überschriebenen Zahlen dieselbe Bedeutung wie in I. Auch hier sind die $\Delta\alpha$ unter der Voraussetzung $\Delta\alpha = 0$ für $\alpha = 125$ berechnet. Unter n ist der Scalenausschlag des Spiegelgalvanometers als Mittelwerth von mindestens sechs Ausschlägen angegeben. Ein Fehler infolge ungenauer Einstellung der Multiplicatorwindungen in den magnetischen Meridian ist nicht darin enthalten, da der Strom im Spiegelgalvanometer bei jeder

Beobachtung commutirt wurde. Unter φ sind die Ablenkungswinkel angeführt, in bekannter Weise aus n und dem Abstände zwischen Spiegel und Scala gleich 1106,1 Scalentheilen berechnet. Die Columnne unter $\operatorname{tg} \varphi$ liefert endlich die relativen Werthe der Stromstärke.

Die in Tab. II mitgetheilten Zahlen sind bei Anwendung von zwei verschiedenen Nebenschlüssen des Spiegelgalvanometers erhalten. Die Correctionen für $\alpha = 25,22$ und $49,25$ liessen sich in leicht ersichtlicher Weise berechnen, da für $\alpha = 74,97$ (bei zufälliger Gleichheit der Zahlen bis auf die zweite Decimale) Beobachtungen mit beiden Nebenschlüssen angestellt waren.

In Tab. III sind endlich die nach beiden Methoden erhaltenen Correctionen bezogen auf abgerundete Werthe der α zusammengestellt.

Tabelle III.

α	Comp.- Verfahren	Vergleichung m. d. Sp.-G.	$\Delta a_2 - \Delta a_1$
	Δa_1	Δa_2	
25	-0,02	-0,12	-0,10
50	-0,18	-0,19	-0,01
75	-0,10	-0,25	-0,15
100	-0,13	-0,03	+0,10
125	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
150	-0,13	-0,16	-0,03
160	-0,20	-0,45	-0,25

In der letzten Columnne sind unter $\Delta a_2 - \Delta a_1$ die Differenzen der Correctionen angegeben. Da die Abweichungen höchstens den Betrag 0,25 erreichen, im Mittel sich aber auf 0,1 belaufen, so dürfte damit die Brauchbarkeit des Compensationsverfahren erwiesen sein. Die Differenz von 0,25 bei $\alpha = 160$ kann durch ein ungünstiges Zusammenwirken der Beobachtungsfehler im Betrage von 0,06 in jedem der beiden α von $0,15^\circ$ bei der Ablesung des Galvanoskops und von 0,15 Scalentheilen entstanden sein.

Ein für manche Fälle wichtiger Vorzug des beschriebenen Verfahrens gegenüber der Vergleichung mit dem Spiegelgalvanometer liegt darin, dass sich dasselbe auch in

Räumen ausführen lässt, welche mässigen Erschütterungen ausgesetzt sind. Ausserdem darf die Compensationsmethode als relativ einfach bezeichnet werden, da dieselbe die mit einigen Umständlichkeiten verbundene Aufstellung eines Spiegelinstrumentes nicht erfordert.

Aachen, im April 1887.

VII. Ueber die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion und Methoden zur Dickenbestimmung dünner Blättchen; von Otto Wiener.

(Hierzu Taf. V Fig. 7—19.)

Die optischen Eigenschaften durchsichtiger Metallblättchen haben für die Theorie des Lichtes ein grosses Interesse und bieten dem Experimente noch ein weites Feld zur Ermittlung neuer Thatsachen. Von Herrn Professor Kundt angeregt, die Absorption des Lichtes in dünnen Metallschichten zu untersuchen, vermisste ich in den bisher darüber vorhandenen Arbeiten eine allgemeine, d. h. auf alle Metalle anwendbare und genaue Methode, die Dicke dieser Schichten zu bestimmen. Da aber eine solche die wesentliche Voraussetzung zur Feststellung des absoluten Betrages der Absorption bildet, so war es meine nächste Aufgabe, eine derartige Methode aufzusuchen. Die Ergebnisse meiner diesbezüglichen Bemühungen bilden den ersten Theil der vorliegenden Arbeit (Abschnitt I und II).

Der zweite Theil (Abschnitt III—V) handelt über die Phasenänderung des reflectirten Lichtes und entstand Schritt für Schritt aus dem ersten. Eine grosse Schwierigkeit nämlich, welche sich bei den Dickenbestimmungen entgegenstellt, besteht in der Veränderlichkeit der Phasenänderung, welche das Licht bei Reflexion an dünnen Metallschichten erleidet. Geringe, schwer zu verhütende Verunreinigungen des Metalles sind hiervon nicht die alleinige Ursache; die Phasenänderung hängt auch von der Dicke der Schicht ab. Dieser Umstand führte zunächst zu der Frage: Welches ist der Gang der Phasen-

änderung, wenn die Dicke des Metalles von Null bis zur Undurchsichtigkeit zunimmt? Diese Frage hat ein selbständiges theoretisches Interesse. Denn mit ihr zugleich wird die folgende entschieden: Entspricht die Aenderung der Phase einer Beschleunigung oder Verzögerung? Diese Frage war bis jetzt nicht sicher beantwortet.

Es gelang mir, zunächst für Silber eine sichere Antwort zu finden (Abschnitt III), und es hat dies darin seinen Grund, dass mir in den durch das Zerstäuben einer Kathode hergestellten Spiegeln¹⁾ ein dazu geeigneteres Material zu Gebote stand, als dies bei früheren darauf abzielenden Beobachtungen der Fall war.

Jetzt lag es nahe, auch für durchsichtige Körper diese Frage zu behandeln. Die deshalb angestellten Versuche führten zu merkwürdigen Interferenzerscheinungen, welche auftreten, wenn man Licht an zwei aneinander grenzenden dünnen Blättchen reflectiren lässt und spectral zerlegt (Abschnitt IV). Es stellt sich heraus, dass man diese Interferenzerscheinungen zu einer ausserordentlich feinen Methode der Dickenbestimmung verwerthen kann, welche bei Silber eine Lamellendicke von der Grösse eines Milliontelmillimeters noch der Messung zugänglich macht.

Damit ist aber die Möglichkeit gegeben, für Silber nicht allein den Verlauf, sondern auch die genaue Abhängigkeit der Phasenänderung von der Dicke der Schicht festzustellen. Dies führt somit wieder auf die Untersuchung der Phasenänderung bei durchsichtigen Metallschichten zurück (Abschnitt V).

Erster Theil.

I. Methoden zur Dickenbestimmung dünner Blättchen im allgemeinen.

§ 1. Die bisherigen Methoden.

Das einfachste Verfahren, die Dicke eines Metallblättchens zu ermitteln, ist die Wägung. Dasselbe setzt voraus, dass die Lamelle überall die gleiche Dicke besitzt. Dieser Anforderung genügen aber im allgemeinen die Metallblättchen, die man

1) Vgl. Dessau, Wied. Ann. 29. p. 353. 1886.

herzustellen vermag, sehr wenig. Man ist daher auf optische Methoden angewiesen. Die einzige, auf alle Metalle anwendbare Methode, die meines Wissens bis jetzt vorliegt, rührt von Quincke her.¹⁾

Von einer auf Glas aufgetragenen Metallschicht wische man an der Stelle, deren Dicke zu bestimmen ist, einen Streifen weg und presse eine Glaslinse auf, so dass sie das Metall genau an der Grenze des Streifens berührt. Die Dicke ergibt sich dann aus der Farbe der Luftschicht, die am Berührungspunkt der Linse an das Metall angrenzt und somit die gleiche Dicke wie dieses besitzt.

Quincke bemerkt jedoch, dass leicht Staubtheilchen zwischen Linse und Platte unbemerkt bleiben, und man dann eine zu grosse Dicke der Metallschicht findet. Er benutzte daher zu seinen optischen Untersuchungen meist Silberschichten, deren Dicke er nach einer Methode von Fizeau²⁾ bestimmte. Durch Auflegen eines Jodkornes verwandelt man das Silber in Jodsilber und vergleicht die Farbe desselben mit den Farben der Newton'schen Ringe, für welche Quincke eine ausführliche Tabelle aufgestellt hat.³⁾ Dann berechnet sich aus der Dicke d der Jodsilberschicht die Dicke der ursprünglichen Silberschicht nach der Formel:

$$D = \frac{Ag \cdot s_{AgJ}}{AgJ \cdot s_{Ag}} d,$$

worin s_{Ag} , s_{AgJ} bezüglich die specifischen Gewichte für Silber und Jodsilber bedeuten; Ag das Atomgewicht von Silber und AgJ die Summe der Atomgewichte von Silber und Jod.

Später hat Wernicke⁴⁾ für Silber eine Methode angegeben, welche die eben erwähnte an Genauigkeit übertrifft. Dieselbe besteht darin, dass er von dem in Jodsilber verwandelten Blättchen senkrecht reflectirtes Licht spectral zerlegt. Aus der Lage der im Spectrum auftretenden Interferenzstreifen kann man dann die Dicke des Jodsilbers finden nach der Formel:

1) Quincke, Pogg. Ann. 129. p. 178. 1866.

2) Fizeau, Compt. rend. 52. (1) p. 274. 1861.

3) Quincke, l. c. p. 180.

4) Wernicke, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 68. 1878.

$$d = n \frac{\lambda}{2},$$

wo λ die Wellenlänge in Jodsilber für die ausgelöschte Farbe bedeutet, n eine ganze Zahl, welche die Ordnung des Interferenzstreifens angibt, und aus der Lage eines zweiten im Spectrum vorhandenen Streifens oder durch Vergleichung mit einem Streifen von bekannter Ordnung gefunden wird. Der von Wernicke benutzte Apparat besteht einfach aus einem Spectrometer, welches in seiner Spaltröhre einen zur Axe derselben unter 45° geneigten Glasspiegel enthält, der durch eine seitlich angebrachte Oeffnung Licht empfängt und durch den Spalt auf das zu untersuchende Blättchen wirft. Von hier senkrecht reflectirt, geht das Licht durch den Spalt zurück, wird vom Prisma zerlegt und gelangt dann in das Fernrohr des Beobachters.

Die beiden zuletzt besprochenen Methoden können nur auf solche Metalle angewandt werden, welche wie Silber sich in eine Verbindung überführen lassen, die hinreichend durchsichtig ist, um die gewünschten Interferenzerscheinungen zu zeigen. Bis jetzt ist das bei den meisten Metallen noch nicht gelungen.

§ 2. Neue Methode der Dickenbestimmung.

Das von Quincke zur einer allgemeinen Methode der Dickenbestimmung benutzte Princip, die Interferenzen nicht durch die Lamelle selbst, sondern durch eine dünne Luftschicht zu erzeugen, lässt sich in einer Weise verwerthen, dass man den Mangel seiner Methode vermeidet. Dies geschieht, wenn man die gesuchte Dicke nicht als diejenige einer Luftschicht direct, sondern als den Dickenunterschied zweier aneinander-grenzender Luftschichten bestimmt. Von einer auf Glas hergestellten Lamelle wische man einen Streifen weg, lege eine zweite ebene Glasplatte auf (s. Querschnitt der Platten Fig. 7_a) und betrachte das Ganze im reflectirten Lichte einer Natriumflamme. Man nimmt dann ein System von Interferenzstreifen wahr (Fig. 7_b), welche im allgemeinen stetig verlaufen. Nur an der Grenze der entblösten Stelle sind die Interferenzstreifen gegen einander verschoben. Diese Verschiebung rührt von

der Verschiedenheit der Gangunterschiede her, welche die an der hinteren Fläche der Luftschicht zu beiden Seiten der Grenze reflectirten Strahlenbündel gegen das an der vorderen Fläche reflectirte besitzen. Die Differenz der Gangunterschiede darf nur dann allein auf Kosten des Dickenunterschiedes der Luftschichten gesetzt werden, wenn die Phasenänderung der Reflexion an der Lamelle die gleiche ist wie die an Glas; der Einfachheit halber sei zunächst angenommen, man habe es nur mit Lamellen zu thun, die dieser Anforderung entsprechen.

Würde man nun die Lage der Interferenzstreifen ausser im Natriumlicht noch in dem einer anderen homogenen Flamme bestimmen, so könnte man hieraus schon die Dicke der Lamelle finden. Besser bedient man sich aber des weissen Lichtes nach der von Wernicke angegebenen Methode. Nachdem die beiden Platten aneinander befestigt sind, bringt man sie vor den Spalt des Spectrometers so, dass die Grenze der von der Lamelle entblösten Stelle senkrecht zum Spalt verläuft. Das Spectrum zeigt dann zwei Systeme von Interferenzstreifen, welche an der der Grenze des Streifens entsprechenden Linie gegen einander verschoben sind (vgl. Fig. 9). Die beiden Theile des Spectrums, die so entstehen und übereinander liegen, werde ich in Zukunft der Einfachheit halber Interferenzfelder oder kurzweg Felder nennen. Die Verschiebung ist für verschiedene Stellen des Spectrums verschieden, weil der Dickenunterschied der Luftschichten für jede Farbe einen anderen Gangunterschied bedingt. Die Messung der Verschiebungen an nur zwei Stellen würde schon genügen, die Dicke der Lamelle zu bestimmen. Die Einzelheiten der Methode werden in § 4 gegeben.

§ 3. Beseitigung etwaiger Bedenken gegen die neue Methode.

a) Unebenheit der Platten Zunächst mag man einwenden, dass Unebenheiten der aufgelegten Platte Fehler bedingen könnten. Dies wäre in der That dann der Fall, wenn die Platte gerade an der in Betracht kommenden Stelle eine plötzliche Vertiefung aufwiese. Es dürfen daher nur solche Gläser verwendet werden, welche auf ein Planglas aufgelegt

einen stetigen Verlauf der Interferenzcurven zeigen. Absolute Ebenheit ist nicht erforderlich, da die zwei bei der Dickenbestimmung in Betracht kommenden Stellen unmittelbar nebeneinander liegen.

Auf eines ist indes zu achten. Es ist wünschenswerth, dass die Interferenzstreifen im Spectrum nahezu senkrecht zur Grenze der Felder verlaufen, d. h. dass sich in einer zum Spalt parallelen Richtung die Dicke der Luftschicht nicht ändert. Das kann man leicht erreichen, wenn man die aufeinander gelegten Platten an ihrem Rande mit etwas Wachs- und Kolophoniumkitt aneinander befestigt und nun so lange an passenden Stellen presst, bis die Interferenzstreifen im reflectirten Natriumlicht senkrecht zur Grenze verlaufen. Beim Nachlassen des Druckes ändert sich dann die gegenseitige Lage der Gläser nicht mehr.

b) Auf den Oberflächen condensirte Gase. Einen Einfluss könnten zweitens die auf der Oberfläche der Spiegel condensirten Gasschichten haben. Es wurde schon mehrfach untersucht, ob die optischen Constanten spiegelnder Flächen durch atmosphärische Einwirkungen verändert werden. Indes kann man aus den bisherigen Beobachtungen auf den vorliegenden Fall nicht ohne weiteres einen Schluss ziehen.

Um daher unmittelbar zu erkennen, ob bei der Dickenbestimmung condensirte Gasschichten eine Rolle spielen, habe ich zunächst nach Waidele's¹⁾ Angabe verschiedene Glas- und Metallspiegel so behandelt, dass man beim Behauchen derselben das Bild eines Stempels erblickte, der vorher eine Zeit lang auf ihnen geruht hatte. Trotzdem konnte man beim Auflegen einer Glasplatte auf einen derart präparirten Spiegel im reflectirten Natriumlicht keinerlei Knickungen der Interferenzstreifen wahrnehmen.

Nun könnte man einwenden, dass derartige Versuche für die vorliegenden Verhältnisse nicht entscheidend sind. Der Unterschied in den anhaftenden Gasschichten, der durch das Waidele'sche Verfahren hervorgebracht wird, könnte bedeutend übertroffen werden von dem Unterschied, der entstehen mag, wenn man von einer Wochen lang gelegenen La-

1) Waidele, Pogg. Ann. 59. p. 261. 1843.

melle behufs der Dickenbestimmung einen Streifen wegwischt und so neben der alten Lamellenoberfläche eine frische Glasoberfläche herstellt. Aus diesem Grunde versuchte ich neben- einander mir eine alte und frische Glasoberfläche zu verschaffen. Eine Glasplatte wurde bis zur beginnenden Rothgluth erhitzt und gleich nach der Abkühlung auf chemischem Wege mit Silber belegt. An einer Stelle wurde dasselbe sofort, an einer benachbarten erst nach einigen Wochen entfernt. Zur Unter- suchung legte ich sodann eine zweite Glasplatte auf und brachte das Ganze vor den Spalt des Spectrometers. Es gelang mir nicht, eine Verschiebung der Interferenzstreifen zu entdecken.

Ein anderer Versuch, der allenfalls mit einer verschiedenen Condensation von Gasen auf Platin und Glas erklärt werden könnte, wird an anderer Stelle (§ 5, c) mitgetheilt. Um indes alle noch etwa vorhandenen Bedenken gegen die angegebene Methode zu zerstreuen, habe ich sie für einen Silberspiegel mit der Methode von Wernicke verglichen (§ 4, b).

§ 4. Anwendung der Methode auf nicht metallische Schichten.

a) Allgemeines. Man bezeichne mit D die Dicke der Luftschicht zwischen dem aufgelegten Glas und der Lamelle, mit d die Dicke dieser selbst; ferner $\lambda_n, \lambda_{n+1} \dots, \lambda'_m, \lambda'_{m+1} \dots$ die Wellenlängen der durch Interferenz ausgelöschten Farben für die dickere, bezüglich dünnere der aneinander grenzenden Luftschichten. Dabei sollen die Indices der λ die Ordnung der zugehörigen Streifen angeben. Dann ist:

$$2(D + d) = n\lambda_n = (n + 1)\lambda_{n+1} = \dots$$

$$2D = m\lambda'_m = (m + 1)\lambda'_{m+1} = \dots,$$

wobei vorausgesetzt ist, dass die Phasenänderung in Luft an der Lamelle gleich derjenigen in Luft an Glas ist.

Für die vier Unbekannten D, d, n, m hat man, da im Spectrum stets eine Anzahl dunkler Streifen sichtbar ist, mehr als vier Bestimmungsgleichungen, woraus sie gefunden werden können. Die λ werden durch Einstellung des Fadenkreuzes im Fernrohr auf die Mitte der Interferenzstreifen ermittelt. Vor den Messungen nämlich war das Spectrometer in der von Wernicke¹⁾ angegebenen Weise ein für allemal mit Fraun-

1) Wernicke, Pogg. Ann. Ergbd. S. p. 73. 1878.

hofer'schen Linien graduirt worden. Eine darauf gegründete graphische Interpolation gestattete dann, zu jeder Ablesung die entsprechende Wellenlänge zu finden.

Wenn der Einfachheit halber zukünftig gesagt wird, ein Streifen λ_n sei gegen einen anderen λ'_n um a Streifenbreiten verschoben, so ist unter Streifenbreite der Abstand zweier benachbarten Streifen desselben Interferenzfeldes, ausgedrückt durch die Differenz der ihnen entsprechenden Wellenlängen, d. h. die Grösse $(\lambda_n - \lambda_{n+1})$; und unter a das Verhältniss des Abstandes von λ_n und λ'_n zur Streifenbreite, d. h. die Grösse $(\lambda_n - \lambda'_n) : (\lambda_n - \lambda_{n+1})$ verstanden. Aus folgenden drei Gleichungen, welche dreien Interferenzstreifen entsprechen:

$$2(D + d) = n\lambda_n = (n + 1)\lambda_{n+1},$$

$$2D = n\lambda'_n$$

ergibt sich dann:

$$d = \frac{\lambda_n - \lambda'_n}{\lambda_n - \lambda_{n+1}} \cdot \frac{\lambda_{n+1}}{2} = a \frac{\lambda_{n+1}}{2},$$

d. h. die Anzahl a der Streifenbreiten, um welche λ_n gegen λ'_n nach dem rothen Ende des Spectrums zu oder, wie ich fernerhin kurzweg sagen werde, nach dem rothen oder nach Roth zu verschoben ist, gibt an, ein Wievielfaches von $\lambda_{n+1}/2$ die gesuchte Dicke ist.

Es sei in obiger Formel a eine ganze Zahl, so folgt: Die Wellenlänge der Farben, für welche die Interferenzstreifen an der Grenze beider Felder sich decken, sind gleich der doppelten Dicke des Blättchens, dividirt durch eine ganze Zahl. Lässt man d constant und λ sich ändern, so ergibt sich: Die Verschiebung ist der zugehörigen Wellenlänge umgekehrt proportional. Die Wellenlängen der Linien C und G verhalten sich nun nahezu wie 3:2. Die Verschiebung der Interferenzstreifen ist also bei G ungefähr dreihalbmal so gross als bei C . Hieraus ersieht man, dass ein Blick auf die Vertheilung der Streifen im Spectrum sofort erkennen lässt, wie viel ganze Streifenbreiten die Verschiebung an einer bestimmten Stelle beträgt. Lässt man umgekehrt λ constant und d sich ändern, so folgt, dass die Verschiebung der Interferenzstreifen mit der Dicke des Blättchens proportional zunimmt. Und zwar verschieben sich dann die Streifen für die dünnere Luftschicht

bei wachsender Dicke des Blättchens gegen die Streifen der dickeren Luftschicht nach dem violetten zu. In der That sieht man bei einer keilförmigen Lamelle, von der man senkrecht zur Schneide des Keils einen Streifen weggewischt hat, wie die Interferenzen der dünneren Luftschicht gegen die anderen nach Violett zu sich verschieben und diese bisweilen überholen, wenn man die Platten vor dem Spalt in Richtung wachsender Lamellendicken vorbeiführt.

b) Vergleichung verschiedener Methoden. Zur genaueren Controle der Methode diente unter anderem der folgende Versuch. Es wurde auf einer Glasplatte mit der Silberlösung von Martin¹⁾ und der aldehydhaltigen Reductionsflüssigkeit von Wernicke²⁾ ein Silberspiegel hergestellt. Derselbe wurde längs eines Streifens (Fig. 8) vom Silber entblösst, in einer dazu senkrechten Richtung auseinandergeschnitten und dann zur Hälfte in Jodsilber³⁾ zur Hälfte in Schwefelsilber verwandelt. Die letztere Umwandlung geschah so, dass der Spiegel in eine mit Wasserstoff gefüllte Verbrennungsröhre gebracht wurde, in der sich einige Schwefelstücke befanden. Beim Erhitzen derselben entstanden Schwefeldämpfe, welche das Silber in Schwefelsilber überführten. An zwei früher benachbarten Stellen (*a*, *b*) wurden die Dicken beider Schichten nach dem neuen Verfahren und ausserdem die Jodsilberschicht nach dem von Wernicke bestimmt.

In den folgenden Tabellen bedeutet λ die einem Interferenzstreifen entsprechende Wellenlänge, n seine Ordnungszahl; d , d_1 , d_2 bezüglich die Dicken der Lamelle selbst und der dickeren und dünneren Luftschicht. In der ersten Tabelle sind die ν die Brechungsexponenten,⁴⁾ die l die zugehörigen Wellenlängen für Jodsilber. Wellenlängen und Lamellendicken sind im Folgenden stets in Milliontelmillimetern ($\mu\mu$) angegeben. Die Rechnung ist in der aus den Tabellen ersichtlichen Weise angestellt.

1) Martin, Compt. rend. 56. p. 1044. 1863.

2) Wernicke, Pogg. Ann. 133. p. 184. 1868.

3) Wernicke, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 69. 1878.

4) Wernicke, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 73. 1878.

Tabelle 1.

Dickenbestimmung der Jodsilberschicht nach Wernicke.

λ	ν	l	n	$2d = nl$	d
571,6	2,193	260,6	4	1042	521
482,7	2,298	210,1	5	1051	526
Mittel: 523					

Tabelle 2.

Dickenbestimmung der Jodsilberschicht nach der neuen Methode.

n	λ_1	$2d_1 = n\lambda_1$	λ_2	$2d_2 = n\lambda_2$	$2d = 2(d_1 - d_2)$
22	—	—	661,1	14544	—
23	—	—	633,2	14564	—
24	651,5	15636	608,5	14604	1032
25	625,5	15638	583,7	14593	1045
26	601,0	15626	558,0	14508	1118
27	579,0	15633	538,0	14526	1107
28	557,7	15616	520,8	14582	1034
29	538,0	15602	503,2	14593	1009
30	520,8	15624	—	—	—
31	503,2	15599	468,5	14524	1078
32	488,2	15622	—	—	—
33	472,7	15599	—	—	—
34	459,4	15620	—	—	—
Mittel: 15620			Mittel: 14560		

Die Differenz der Mittel von $2d_1$ und $2d_2$ ist:

$$2d = 1060; \text{ also:}$$

$$d = 530.$$

Tabelle 3.

Dickenbestimmung der Schwefelsilberschicht nach der neuen Methode.

n	λ_1	$2d_1 = n\lambda_1$	λ_2	$2d_2 = n\lambda_2$	$2d = 2(d_1 - d_2)$
13	—	—	636,2	8271	—
14	624,6	8744	592,3	8292	452
15	583,6	8754	551,7	8276	478
16	546,8	8749	517,8	8285	464
17	514,0	8738	484,8	8242	496
18	483,9	8710	458,6	8255	455
19	458,1	8704	434,5	8256	448
20	434,5	8690	—	—	—
Mittel: 8727			Mittel: 8268		

Die Differenz der Mittel von $2d_1$ und $2d_2$ ist:

$$2d = 459; \text{ also:}$$

$$d = 230.$$

Setzt man, um aus der Dicke der Jodsilberschicht rückwärts die der Silberschicht zu finden, in der oben (p. 631) angegebenen Formel für das Atomgewicht von Silber und Jod bezüglich 108 und 127, für die specifischen Gewichte von Silber und Jodsilber: $10,62^1)$ und $5,712^2)$, so ist die Dicke des Silbers $D = 0,247 d$. Dann ergibt sich aus Tabelle 1:

$$D = 129,$$

aus Tabelle 2:

$$D = 131.$$

Das Atomgewicht von Schwefel ist 32. Das specifische Gewicht schwankt für verschiedene Schwefelsilbersorten nach Wurtz³⁾ zwischen 6,85 und 7,00. Setzt man $D = 129$, so gibt Tabelle 3 das specifische Gewicht des Schwefelsilbers = 6,84; nimmt man aber für dieses 7,00, da auch das Silber im gefällten Zustande ein höheres specifisches Gewicht als gewöhnlich besitzt, so findet man $D = 132$. Die drei verschiedenen Bestimmungen ergeben also für die Dicke des Silbers folgende Werthe:

129, 131, 132 Milliontelmillimeter,

welche im Maximum von einander um weniger als 3 Proc. abweichen und für die Brauchbarkeit der neuen Methode sprechen.

Auffallend ist in Tabelle 2, dass die Einzelwerthe von $2d_2$ um 7 pro Mille, die von $2d_1$ nur um 3 von einander im Maximum abweichen. Auf den Streifen λ_2 mit der Ordnungszahl 30 konnte wegen seiner Verwaschenheit nicht sicher eingestellt werden. Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, dass gerade an seine Stelle ein Streifen ($n = 5$) für Jodsilber fällt. Auch die anderen Unregelmässigkeiten rühren von den an der Rückseite der Jodsilberschicht reflectirten Strahlen her. Bringt man aus diesem Grunde für die λ_2 Correctionen an (vgl. die Berechnung solcher Correctionen in § 11), so ergibt sich, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, eine grössere Uebereinstimmung der Einzelwerthe von $2d_2$, während der Mittelwerth kaum geändert wird.

1) Conroy, Proc. of the Roy. Soc. of London 37. p. 37. 1884.

2) Wernicke, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 74. 1878.

3) Wurtz, Dictionnaire de chimie.

Tabelle 4.

n	λ_2	$2d_2 = n\lambda_2$	$2d = 2(d_1 - d_2)$
22	661,7	14557	—
23	632,0	14536	—
24	607,0	14568	1068
25	583,3	14583	1055
26	559,0	14534	1092
27	539,1	14556	1077
28	519,6	14557	1059
29	502,4	14570	1032
30	—	—	—
31	469,3	14548	1051
		Mittel: 14557	

während nach Tab. 2: 14560;

die dadurch eintretende Veränderung im Werthe von d ist zu vernachlässigen.

Bei dem Versuch mit Schwefelsilber sind die Abweichungen der Einzelwerthe für die Dicken beider Luftschichten von ungefähr gleicher Grösse; d. h. in Schwefelsilber ist die Absorption so gross, dass die an der hinteren Fläche der Schicht reflectirten Strahlen keinen merklichen Einfluss mehr auf die Erscheinung haben. In Fig. 9 ist diese schematisch dargestellt. Im rothen Ende des Spectrums beträgt die Verschiebung der Interferenzstreifen der dickeren Luftschicht gegen die der dünneren nach Roth zu etwa zwei Drittel, im blauen eine ganze Streifenbreite.

II. Methoden zur Dickenbestimmung dünner Metallschichten im besondern.

§ 5. Die Phasenänderung des Lichtes bei senkrechter Reflexion an Metallen.

a. Allgemeines. Wollte man das eben beschriebene Verfahren ohne weiteres auf Metalle anwenden, so würde die Rechnung stets zu kleine, ja unter Umständen negative Werthe für die Dicke liefern; ähnlich wie man nach Quincke¹⁾ negative Brechungsexponenten erhält, wenn man die Phasenänderung beim Durchgange durch eine dünne Silberschicht allein auf Kosten des in ihr zurückgelegten Weges setzt. Der Grund liegt in dem

1) Quincke, Pogg. Ann. 129. p. 187. 1866.

anormalen Verhalten der Phasenänderung des Lichtes bei Reflexion und beim Durchgange durch die Metalle. Die Phasenänderung der Reflexion hat Quincke¹⁾ bei Silber nach verschiedenen Methoden untersucht und fand dieselbe für Reflexion in Glas in der Nähe der senkrechten Incidenz (10—30°) gleich einer Beschleunigung von 0,3 bis 0,4 Wellenlängen.²⁾

Später bestimmte Wernicke³⁾ nach der folgenden höchst einfachen Methode die Phasenänderung für senkrechte Incidenz. Er belegte ein dünnes Glasplättchen zur Hälfte mit Silber und brachte es vor den Spalt seines Spectrometers (p. 632), die Silberseite vom Spalte abgewandt. Die Interferenzstreifen waren dann an der Stelle, wo die Reflexion an Silber begann, gegen die anderen um etwa eine viertel Streifenbreite nach Violett zu verschoben. Aehnliches Verhalten fanden Wernicke und Quincke auch bei anderen Metallen.

b. Die Phasenänderung bei Reflexion in Luft an Silber. Für die Reflexion in Luft, welche bei der Dickenbestimmung in Betracht kommt, hat Wernicke keine Beobachtungen angestellt. Quincke findet für diesen Fall mit verschiedenen Methoden verschiedene Resultate; zum Theil ein ähnliches Verhalten wie bei Reflexion in Glas. Ich habe daher in dieser Richtung einige Versuche angestellt. Die Spiegel, die dazu dienten, waren durch Zerstäuben eines Silberdrahtes im Vacuum hergestellt.

Da diese Spiegel bei der vorliegenden Arbeit in ausgedehntem Maasse zur Verwendung kamen, soll von vorn herein auf einige Eigenthümlichkeiten derselben aufmerksam gemacht werden. Die Gestalt derselben ist die eines Konus, wenn die Kathode gestreckt und senkrecht auf die zu bestäubende Platte gerichtet ist. Fig. 10 stellt ein Stück des Querschnittes eines Silberspiegels dar, dessen Form durch Dickenbestimmung an mehreren Stellen ermittelt wurde. Ferner sind die Spiegel, wie Hr. Prof. Kundt⁴⁾ nachgewiesen hat, doppelbrechend.

1) Quincke, Pogg. Ann. **142**. p. 192. 1871.

2) Um nicht vorzugreifen, gebe ich die Aenderungen der Phase vorerst wie Quincke und Wernicke als Beschleunigungen an.

3) Wernicke, Pogg. Ann. **159**. p. 198. 1876.

4) Kundt, Wied. Ann. **27**. p. 59. 1886.

Diese Eigenschaft ist für die vorliegenden Versuche ohne Belang (s. § 8). Die Spiegel besitzen im allgemeinen einen ausserordentlichen Glanz. Nur wenn geringe Oxydation stattgefunden hat, welche oft schwer zu verhüten ist¹⁾, wird der Metallglanz vermindert.

Zur Bestimmung der Phasenänderung wurde eine Glasplatte zum Theil von einem Glimmerblättchen mit geradliniger Begrenzung bedeckt und dann der Bestäubung mit Silber ausgesetzt. Sodann wurde das Glimmerblättchen wieder abgehoben, eine zweite Glasplatte aufgelegt und die Platten vor das Spectrometer gebracht. Nachdem die Verschiebung der Interferenzstreifen für die beiden aneinander grenzenden Luftschichten gemessen war, wurde die Dicke des Silbers durch Verwandeln in Jodsilber bestimmt. Dann ist die Dicke d_1 der Luftschicht an der vom Silber entblösten Stelle (s. Fig. 11) durch die zugehörigen Interferenzen unmittelbar gegeben, die der anderen Luftschicht d_2 mittelbar aus der Dicke D des Silbers. Aus jener und den für Reflexion an Silber auftretenden Interferenzen lässt sich also die Phasenänderung bei Reflexion in Luft an Silber berechnen. Es ergab sich im allgemeinen ungefähr die gleiche Phasenänderung wie bei Reflexion in Glas. Dieselbe näherte sich aber umsomehr derjenigen für Reflexion an einem durchsichtigen optisch dichteren Medium, d. h. der Phasenänderung von einer halben Wellenlänge, je weniger der Spiegel metallglänzend aussah, und je länger er nach seiner Herstellung gelegen hatte. Von den angestellten Versuchen sei nur einer des näheren erwähnt.

Es wurde ein Silberspiegel mit metallischem Glanze und von wechselnder Dicke mit aufgelegter Glasplatte untersucht. Bei einer Stelle, wo die Dicke des Spiegels 35 Milliontelmillimeter ($\mu\mu$) betrug, war in der Nähe der D -Linie keine Verschiebung vorhanden; bei einer Dicke von $29\mu\mu$ für $\lambda = 559$ sogar eine kleine Verschiebung von 0,07 Streifenbreiten der Interferenzen für die dünnere Luftschicht gegen die der dickeren nach Roth zu. D. h. die am Metall reflectirten Strahlen sind gegen die an Glas reflectirten durch den Vorgang der Reflexion

1) Dessau, Wied. Ann. 29, p. 355. 1886.

im ersten Falle um 0,12, im zweiten um 0,18 Wellenlängen verzögert, oder absolut genommen um 0,38 bezüglich 0,32 Wellenlängen beschleunigt.

Da es sehr schwer ist, reine metallische Oberflächen zu gewinnen, bemühte ich mich nicht weiter, constante Zahlen für die Phasenänderung in Luft zu erhalten. Es liegt die Vermuthung nahe, dass auch bei Quincke die erwähnten Umstände die Inconstanz seiner Resultate bedingten. Wenigstens gibt er in einem Falle, wo das Silber von seinem gewöhnlichen Verhalten abweicht, an, dass es eine schlechte Politur oder einen matten Glanz zeigte.¹⁾

c. Der Einfluss des längeren Liegens der Spiegel auf die Phasenänderung. Dieser Einfluss ist für Silber schwer zu untersuchen, weil es sich in dünnen Schichten beim Erhitzen auf höhere Temperaturen leicht verflüchtigt. Ich benutzte daher zu dem folgenden Versuche einen Platinspiegel. Ich hatte auch bei einem dünnen Platinspiegel ähnlich wie oben bei Silber eine Verschiebung der Interferenzstreifen für die Reflexion an Platin gegen die für Glas nach Roth zu gesehen. Ein anderer Platinspiegel von ziemlich gleichförmiger Dicke, welchen Hr. Dessau zu anderen Zwecken durch Wägung auf 30μ bestimmt hatte, und der bereits über ein viertel Jahr gelegen, zeigte im Gegentheil eine kleine Verschiebung nach Violett, welche einer Phasenänderung der Reflexion von etwa einer halben Wellenlänge entsprochen hätte. Dieser Spiegel wurde ausgeglüht. Nochmals untersucht, zeigte er jetzt eine kleine Verschiebung der Interferenzstreifen in entgegengesetzter Richtung wie zuvor, welche einer den Metallen eigenthümlichen Phasenänderung entsprochen hätte. Auch der Metallglanz des Spiegels hatte zugenommen.

Mit Sicherheit kann eine Erklärung dieses Verhaltens nicht angegeben werden. Berücksichtigt man den oben mitgetheilten Versuch mit der frischen und alten Glasoberfläche (§ 3, b), so möchte man geneigt sein, an eine während des Liegens eingetretene chemische Veränderung des Spiegels zu denken. Es steht aber nichts im Wege, die Ursache des Ver-

1) Quincke, Pogg. Ann. 142. p. 216. 1871.

haltens in der vom Platin adsorbirten Gasschicht zu suchen, welche viel bedeutender als die auf der Glasoberfläche verdichtete sein könnte.

§ 6. Erweiterung der angegebenen Methode zur Dickenbestimmung von Metallschichten.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass es nicht möglich ist, ein für allemal die Phasenänderung für ein Metall zu ermitteln und diese zur Dickenbestimmung nach der angegebenen Methode unmittelbar zu verwerthen. Es stehen dann noch im wesentlichen zwei Wege offen. Entweder man macht sich von der metallischen Phasenänderung unabhängig, oder man bestimmt sie in jedem einzelnen Falle. Das erstere geschieht, wenn man das Metall in eine Verbindung verwandelt, welche die normale Phasenänderung zeigt; es ist aber nach dem neuen Verfahren weder nöthig, dass diese Verbindung gut durchsichtig sei, noch dass man ihren Brechungsexponenten kenne. Die Brauchbarkeit eines solchen Verfahrens wurde oben (§ 4, b) für Schwefelsilber dargelegt.

Eine Methode, welche die metallische Phasenänderung auf eine andere Weise eliminirt, hat mir Hr. Prof. Kundt vorgeschlagen. Nachdem von dem Spiegel ein Streifen weggeschwabt ist, schlage man noch einmal eine dünne Metallschicht darauf nieder und untersuche ihn bei aufgelegter Glasplatte mit dem Spectrometer. Hat man den zweiten Niederschlag nicht auf den ganzen Spiegel ausgedehnt, so entstehen auf dem Spiegel vier Felder (s. Fig. 12), von denen eins (2) zweimal, zwei (1 und 3) einmal und eins (4) gar nicht mit einem Metallniederschlag versehen wurde. Führt man einen solchen Spiegel mit aufgelegter Glasplatte vor dem Spalt des Spectrometers vorbei, so bemerkt man eine plötzliche Aenderung der Verschiebung der Interferenzstreifen, sowie die Felder 2, 3 an Stelle von 1, 4 vor dem Spalt erscheinen. Und zwar verschieben sich die Streifen für die dickere Luftschicht plötzlich um ein der Phasenänderung entsprechendes Stück, gegen die anderen nach Roth, wenn die Platten im angegebenen Sinne verrückt werden.

Zur genauen Dickenbestimmung ist zweierlei erforderlich.

Erstens muss die Phasenänderung für die beiden verschieden dicken Metallschichten (2 u. 3) gleich gross sein. Inwiefern diese von der Dicke des Metalles abhängt, wird in § 13 für Silber angegeben. Zweitens muss der wiederholte Niederschlag auf den beiden Feldern 2 und 3 wenigstens an der Grenze gleich dick sein. Mit Silber ist mir dies beim Niederschlagen auf chemischem Wege nicht geglückt, wohl aber mit dem Zerstäuben einer Silberelectrode im Vacuum, wie das folgende Beispiel zeigen wird. Ein auf die angegebene Weise hergestellter Silberspiegel wurde behufs Dickenbestimmung in Jodsilber verwandelt. Die Grössen λ , n , d in der folgenden Tabelle bedeuten bezüglich die einem Interferenzstreifen zukommende Wellenlänge in Jodsilber, seine Ordnungszahl und die Dicke des Jodsilbers.

Tabelle 5.

Feld 1.			Feld 2.			Feld 3.		
n	λ	$d_1 = \frac{n\lambda}{2}$	n	λ	$d_2 = \frac{n\lambda}{2}$	n	λ	$d_3 = \frac{n\lambda}{2}$
2	260	260	3	274	411	1	314	157
3	175	263	4	205	410	2	151	151
Mittel: $d_1 = 261$			$d_2 = 411$			$d_3 = 154$		

Entspricht der Spiegel der oben gestellten Anforderung, so muss sein: $d_1 + d_3 = d_2$. Die Dickenbestimmung ergibt: $d_1 + d_3 = 415$; $d_2 = 411$. Die Abweichung der beiden Werthe liegt innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler.

Zur Controle der Methode selbst diente gleichfalls ein in angegebener Weise durch zweifaches Bestäuben hergestellter Silberspiegel. Der zweite Niederschlag wurde bis zur Undurchsichtigkeit getrieben, sodass die Gleichheit der Phasenänderung für die beiden Felder 2 und 3 ausser Frage gestellt war. Dies hatte allerdings den Nachtheil, dass an der zur Messung verwendeten Stelle das Silber nicht vollständig in Jodsilber verwandelt werden konnte. Denn die Ueberführung gelingt nur bis zu einer gewissen Dicke der Silberschicht. Zur Controle wurde daher der Silberspiegel auf dem Glimmerblättchen verwendet, welches beim erstmaligen Bestäuben dazu gedient hatte, die eine Hälfte der Glasplatte zuzudecken. Ich hatte

öfters zuvor die Beobachtung gemacht, dass beim Verwandeln eines solchen Spiegels in Jodsilber die Newton'schen Ringe auf Glas und Glimmer an der Grenze nicht gegeneinander verschoben waren; d. h. dass auf das Glas sich ebensoviel Silber abgesetzt hatte, als auf der benachbarten Stelle des Glimmers. Mittels eines einfachen Verfahrens konnte nun der Punkt des Glimmerblättchens ermittelt werden, welcher demjenigen des Spiegels auf der Platte entsprach, der zur Dickenbestimmung gedient hatte. Zur Prüfung der Genauigkeit dieses Verfahrens wurde dasselbe zweimal ausgeführt (s. Tab. 7 a u. b). Die Tabelle 6 enthält die nach der neuen Methode ausgeführten Messungen. Die Bezeichnungen sind den früheren analog. Die ungestrichenen λ entsprechen der dickeren, die gestrichenen der dünneren Luftschicht. Die Berechnung der gesuchten Dicke, d , der Silberschicht geschah nach der Formel:

$$2d = \frac{\lambda_n - \lambda'_n}{\lambda_n - \lambda_{n+1}} \lambda_{n+1} = n \lambda_{n+1},$$

welche sich ableitet aus den folgenden:

$$2D = (n - x) \lambda_n = (n + 1 - x) \lambda_{n+1}$$

$$2D = (n - x) \lambda'_n.$$

Dabei ist x die Phasenänderung bei Reflexion an Silber in Bruchtheilen einer Wellenlänge. Dieselbe ist für verschiedene Farben nur wenig verschieden (vergl. Wernicke¹⁾ und Tab. 12 b). Für zwei aufeinander folgende Streifen ist sie als gleich angenommen.

Tabelle 6.

Dickenbestimmung nach der neuen Methode.

n	λ	λ'	$a = \frac{\lambda_n - \lambda'_n}{\lambda_n - \lambda_{n+1}}$	$d = a \frac{\lambda_{n+1}}{2}$
n	654,9	626,2	0,593	180
$n + 1$	606,5	575,9	0,725	204
$n + 2$	564,2	537,0	0,691	182
$n + 3$	524,8	499,9	0,759	184
$n + 4$	491,6	468,2	0,803	186
$n + 5$	462,4	—	—	—

Mittel: $d = 187$

1) Wernicke, Pogg. Ann. 159, p. 221. 1876.

Tabelle 7.

Dickenbestimmung nach Wernicke.

a.			b.		
n	λ_{AgJ}	$d_{AgJ} = n \frac{\lambda_{AgJ}}{2}$	n	λ_{AgJ}	$d_{AgJ} = n \frac{\lambda_{AgJ}}{2}$
5	301	753	5	303	758
6	256	768	6	258	774
7	221	774	7	220	770
		Mittel: $d_{AgJ} = 765$			767

Mittel aus beiden Bestimmungen: 766.

Hieraus ergibt sich die Dicke des Silbers:

$$d = 189.$$

Die Mittel der von den beiden Methoden für d gelieferten Werthe weichen somit um etwa 1 Proc. von einander ab, während die Einzelwerthe der neuen Methode grössere Differenzen aufweisen. Ich habe in dieser Richtung vorläufig keine weiteren Versuche angestellt, weil mir andere Fragen vorerst von grösserer Wichtigkeit schienen.

Zweiter Theil.

III. Entspricht die Phasenänderung bei senkrechter Reflexion des Lichtes einer Verzögerung oder einer Beschleunigung?

§ 7. Beantwortung der Frage für Silber.

Quincke¹⁾ suchte diese Frage zuerst zu entscheiden, und zwar für Silber. Er benutzte dazu doppelt keilförmige Silber-schichten, die er mit einem Jamin'schen Interferenzapparat untersuchte. Die von ihm beobachtete Erscheinung konnte indess keine Rechenschaft darüber geben. Quincke berichtet:

„Die Verschiebung der Interferenzstreifen an der dicksten gegen die an der dünnsten Stelle der Silberlamelle betrug stets weniger als eine Streifenbreite. Die Interferenzstreifen der dünnsten und dicksten Stelle hingen, was ich nicht erwartet hatte, bei fast allen Versuchen für die verschiedensten Einfallswinkel durch zwei dunkle Bogen zusammen. Gewöhnlich erscheint der längere matter, als der andere kürzere, aber er

1) Quincke, Pogg. Ann. 142. p. 199. 1871.

war meist vorhanden. Man kann daher durch den Versuch nicht entscheiden, ob die Verschiebung um y Fransenbreiten nach der einen, oder um $(1 - y)$ Fransenbreiten nach der anderen Seite erfolgt ist. Der Versuch lässt, wie die Rechnung, in dieser Beziehung eine Unbestimmtheit.“

Die Arbeit von Wernicke, in der er seine neue Methode zur Bestimmung der absoluten Phasenänderung der Reflexion mittheilt, enthält über diesen Punkt die folgende Notiz¹⁾:

„Um die Richtungen der Verschiebungen zu bestimmen, habe ich nach einander Glasblättchen angewandt, welche mit dünnen Silberschichten von verschiedener Dicke belegt waren. Lässt man das Silber von der Dicke Null an bis zur Undurchsichtigkeit wachsen, so rücken sämtliche von der Metallreflexion herrührende Streifen nach dem violetten Ende des Spectrums hin. Würde statt des Silbers ein transparentes Medium von grösserem Brechungsvermögen als dem des Glases die Lamelle begrenzen, so würde die Verschiebung dieselbe Richtung haben, schliesslich aber, bei hinreichender Dicke der Schicht, nicht eine viertel, sondern etwa eine halbe Streifenbreite betragen.“

Trotzdem zieht Wernicke den Schluss: „Die Absorption des Lichtes im Silber bewirkt eine Phasenverzögerung von nahezu 90° für alle Farben des sichtbaren Spectrums, wenn das Licht von Silber im Glase unter dem Einfallswinkel 0° reflectirt wird.“

Bei einem vorläufigen Versuche war ich erstaunt darüber, die Richtungen der Verschiebungen der Interferenzstreifen im entgegengesetzten Sinne wie Wernicke zu finden. Ich bemühte mich daher, den Versuch in unzweideutiger Weise anzustellen. Die Methode zur Bestimmung der Phasenänderung war die gleiche wie bei Wernicke. Nur in der Herstellung der dünnen Blättchen wurden günstigere Bedingungen gesucht. Diese ermöglichten, dass ich an einer konusförmigen Silberschicht auf demselben Blättchen nebeneinander Schichten verschiedener Dicke untersuchen konnte und nicht wie Wernicke gezwungen war, dies nacheinander auf verschie-

1) Wernicke, Pogg. Ann. 159. p. 220. 1876.

denen Blättchen zu thun. Bei der Herstellung solcher Präparate kommt es vor allem auf zwei Punkte an.

Erstens muss man sicher sein, dass die zu untersuchenden Silberblättchen wirklich keil- oder konusförmig und nicht von periodisch veränderlicher Dicke sind. Das letztere kann leicht bei chemisch auf einer Glasplatte niedergeschlagenem Silber eintreten, die in einer Versilberungsflüssigkeit auf einer Cylinder- oder Kugellinse geruht hatte. Deshalb benutzte ich durch Zerstäuben einer Silberelectrode hergestellte Spiegel von der Form eines Konus (Fig. 10), dessen Basis einen Radius von 30—40 mm hatte. Diese Spiegel wurden auf ihren regelmässigen Abfall nicht nur durch den Grad der Durchsichtigkeit, sondern auch durch Dickenbestimmung geprüft.

In zweiter Linie muss das Blättchen, auf dem das Silber niedergeschlagen ist, an der Grenze der Silberbelegung, zu deren beiden Seiten also beim Versuche die Reflexion theils an Silber, theils an Luft stattfindet, genau planparallel sein. Die Planparallelität soll auf einer Strecke von 30—40 mm bestehen; und dabei darf das Blättchen, damit man keine zu kleinen Abstände der Interferenzstreifen im Spectrum erhält, höchstens eine Dicke von 0,01 mm besitzen. Wernicke, dem es nur auf eine Planparallelität von etwa $\frac{1}{10}$ qmm ankam, konnte bequem mit Glasblättchen arbeiten. Ebene Glasblättchen aber von einer Länge von 30 mm, die den soeben aufgestellten Forderungen genügen, dürften wohl kaum herzustellen sein. Mir ist es jedenfalls nicht gelungen. Auch Collodiumhäutchen versagen hier ihren Dienst. Ich benutzte daher Glimmerplatten, von denen mir vorzügliche Exemplare zur Verfügung standen. Von diesen benutzte ich Spaltungsstücke von 0,003 bis 0,01 mm Dicke, welche sich bei spectraler Untersuchung auf eine Fläche bis zu 30—40 mm im Quadrat als überall gleich dick erwiesen; denn die im reflectirten Licht an ihnen erhaltenen Interferenzstreifen liefen überall dem Spalte parallel und waren frei von jedem Knick.

Solche Blättchen wurden für die Bestäubung mit Silber verwendet, nachdem sie vorher zur Hälfte mit einem anderen Glimmerblättchen von geradliniger Begrenzung bedeckt worden waren, um eine scharfe Grenze Glimmer-Silber zu erzielen.

Nach der Bestäubung wurden die Präparate, die Silberseite nach unten, sorgfältig auf ein Stück schwarzes Papier aufgelegt, das auf einer Glasplatte glatt aufgezogen war, und dann mit ein wenig Canadabalsam an den Ecken auf die Unterlage befestigt. An der Spiegelung war leicht zu erkennen, ob das Blättchen glatt auflag. Das Ganze wurde dann parallel zur Spaltebene, die Grenzlinie des Silberbeschlages senkrecht zur Richtung des Spaltes vor das Spectrometer gebracht. Das Stativ, von dem die Platte gehalten wurde, gestattete eine Drehung derselben um eine horizontale und verticale Axe und eine auf Zehntelmillimeter genau messbare Verschiebung derselben in horizontaler Richtung parallel der Spaltebene. Zunächst wurde das Blättchen so orientirt, dass es die auffallenden Strahlen senkrecht zurückwarf. Befand sich vor dem Spalt gerade eine dickere Silberschicht, so sah man jetzt scharf und deutlich die von Wernicke beschriebene Erscheinung (p. 641).

Der Einfachheit halber werde ich im Folgenden die Interferenzen, welche der Reflexion an Luft bezüglich an Silber entsprechen, mit Luft- und Silberinterferenzen bezeichnen. Wurde nun das Blättchen so verschoben, dass anfangs verschwindende und allmählich erst dicker werdende Silberschichten vor die eine Hälfte des Spaltes zu stehen kamen, so war anfangs keine Verschiebung der Interferenzstreifen in beiden Feldern zu bemerken. Allmählich verschoben sich aber die Silberinterferenzen gegen die Luftinterferenzen, und zwar nach dem rothen Ende des Spectrums und nicht nach dem violetten. Die Streifen verschoben sich continuirlich, und indem sie stets deutlich blieben, bis sie eine Verschiebung von etwa dreiviertel Streifenbreiten erreicht hatten. Ging man zu noch dickeren Silberschichten über, so konnte man eine Veränderung der Interferenzen nicht mehr wahrnehmen. Dieser Versuch wurde an einer grossen Zahl von Silberspiegeln auf Glimmer wiederholt, stets mit dem gleichen Resultate. Im Folgenden (§ 13) werden noch Messungen mitgetheilt werden, mit Hülfe deren das genauere die Abhängigkeit der Phasenänderung von der Dicke des Silbers festgestellt wurde.

Es war nun manchmal vorgekommen, dass das während der Bestäubung aufliegende Glimmerblättchen einen kleinen Zwischenraum zwischen sich und dem unteren Blättchen gelassen hatte. Es bildete sich dann auf diesem eine keilförmige Silberschicht als Uebergang der beiden Felder. Bei der Untersuchung solcher Stellen sah man im Spectrum einen Zusammenhang der Interferenzstreifen. Die Luftinterferenzen hingen dann stets nach dem Rothen zu mit den Silberinterferenzen zusammen. An dickeren Stellen ging der Verbindungsbogen über etwa dreiviertel Streifenbreiten hinweg (s. Fig. 13).

§ 8. Beseitigung etwaiger Bedenken und weitere Versuche.

a) Die Doppelbrechung der Silberspiegel. Bei diesen Versuchen könnten zwei Punkte Bedenken erregen. Zuerst fragt es sich, welchen Einfluss die schon oben erwähnte Doppelbrechung hat, die den durch Zerstäuben der Kathode hergestellten Spiegeln eigenthümlich ist. Hr. Dessau¹⁾ hat den Gangunterschied der beiden radial und tangential polarisirten Komponenten untersucht und hat nachgewiesen, dass es sich hier nur um sehr kleine Unterschiede handelt, die mit dem Babinet'schen Compensator nicht nachgewiesen werden konnten. Um unmittelbar zu sehen, ob dieselben bei den vorliegenden Versuchen eine Rolle spielen, bestimmte ich die absolute Phasenänderung für beide Richtungen, indem ich eine Stelle eines Silberspiegels auf Glimmer aufsuchte, wo die Richtung eines Radius desselben mit einer Schwingungsrichtung im Glimmer zusammenfiel, in dieser Richtung einen Silberstreifen wegwischte und nach einander polarisirtes Licht anwandte, dessen Polarisationsebene mit einer der beiden Schwingungsrichtungen im Glimmer parallel war. Soweit die Genauigkeit der Methode reicht, konnte kein Unterschied der Phasenänderungen in beiden Fällen nachgewiesen werden. Die Genauigkeit der Einstellungen hängt von der Beleuchtung und Schärfe der Interferenzstreifen ab. Im günstigsten Falle waren die am meisten von einander abweichenden Einstellungen auf einen Streifen um etwa 0,03,

1) Dessau, l. c. p. 372.

im ungünstigsten etwa um 0,09 Streifenbreiten von einander verschieden. Im vorliegenden Falle erhielt ich bei zwei Bestimmungen als Mittel aus jeweils einigen Einstellungen folgende Werthe der Phasenänderungen für die radiale (a_r) und tangential (a_t) Komponente:

- 1) $a_r = 0,69$; $a_t = 0,66$
- 2) $a_r = 0,65$; $a_t = 0,69$.

Wie man sieht, weichen die Werthe in beiden Fällen in verschiedenem Sinne von einander ab.

b) Die Doppelbrechung im Glimmer. Zweitens fragt es sich, ob die Doppelbrechung im Glimmer die an der hinteren Fläche stattfindende Phasenänderung merklich modificiren kann. Dies zu entscheiden, wurde die Phasenänderung bestimmt bei auffallendem Licht, das unter wechselnden Azimuten polarisirt war, indem vor der seitlichen Oeffnung des Spaltrohres ein Nikol gedreht wurde. Während die absolute Lage der Interferenzstreifen sich ein wenig verschob (in den beobachteten Fällen etwa 0,1 Streifenbreiten), konnte in der gegenseitigen Lage und mithin in der Phasenänderung kein Unterschied festgestellt werden.

Zur näheren Klarlegung dieser Frage soll auch noch der theoretische Beweis geliefert werden, dass die Doppelbrechung des Glimmers hier nicht von Belang ist. Zur Vereinfachung der Rechnung wird die Dispersion im Glimmer vernachlässigt. Dies geschieht schon in der Formel für die die Phasenänderung bestimmende Verschiebung: $a = (\lambda'_{n+1} - \lambda_{n+1}) / (\lambda_n - \lambda_{n+1})$, worin für die λ die Wellenlängen im Glimmer zu setzen wären, während bei der Ausrechnung stets diejenigen in Luft (λ_0) benutzt wurden, d. h. es wurde gesetzt: $\lambda_0 : \lambda =$ einem constanten Brechungsexponenten. Dies ist für nicht zu grosse Abstände der Interferenzstreifen gestattet. Der dadurch entstandene Fehler lässt sich beurtheilen nach demjenigen, den man begeht, wenn man die relative Dispersion im Glasprisma des Spectrometers gegen die eines Normalspectrums vernachlässigt, indem man setzt: $\alpha : \lambda = \text{constant}$, worin α die Ablenkung des der Wellenlänge λ entsprechenden Strahles bedeutet. Dieser Fehler wurde im Maximum etwas kleiner als 3 Proc. der Grösse a gefunden

und fällt mithin innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Die Schwingungsrichtungen im Glimmer seien durch die Indices 1 und 2 bezeichnet. Ferner seien n_1 und n_2 die zugehörigen Brechungsexponenten; α der Winkel, welchen die Polarisationssebene des einfallenden Lichtes mit (1) bildet; λ die Wellenlänge in Luft und endlich $A \sin(x) = A \sin(t/\tau - z/\lambda) 2\pi$ die Verrückung der Aethertheilchen für den einfallenden Lichtstrahl. Hierin bedeute z die Coordinate senkrecht zum Blättchen mit dem Nullpunkt in der oberen Fläche desselben.

Der ankommende Lichtstrahl zerlegt sich in zwei Theilwellen, entsprechend den beiden Schwingungsrichtungen. Jede Theilwelle liefert für das reflectirte Licht wieder je zwei Wellen, die von der unteren und oberen Fläche des Glimmerblättchens herrühren. Es sei für die Theilwelle i , wofür nacheinander die Indices 1 und 2 zu setzen sind, und für $z = 0$: $a'_i \sin(x + q')$ die Aetherverrückung für den an der oberen Fläche, $a''_i \sin(x + q'')$ für den an der unteren Fläche und $a_i \sin(x + q)$ für den im ganzen reflectirten Strahl; dann ist:

$$a_i \sin(x + q) = a'_i \sin(x + q') + a''_i \sin(x + q'').$$

Hieraus folgt: $a_i^2 = a_i'^2 + a_i''^2 + 2a'_i a_i'' \cos(q' - q'')$.

Darin ist:

$$q' = \pi, \quad q'' = -\left(\frac{2dn_i}{\lambda} + A\right) 2\pi,$$

wenn d die Dicke des Glimmerblättchens und A die an der hinteren Fläche desselben stattfindende Phasenänderung bedeutet. Da das Azimuth der ersten und zweiten Theilwelle für den einfallenden Strahl bezüglich $\cos \alpha$ und $\sin \alpha$ ist, so kann man setzen:

$$2a'_1 a_1'' = a_1 \cos^2 \alpha, \quad 2a'_2 a_2'' = a_2 \sin^2 \alpha,$$

worin α_1 und α_2 die Reflexionsconstanten für die beiden Schwingungsrichtungen enthalten und einander nahezu gleich sind. Die Intensität des gesammten reflectirten Lichtes ist $a^2 = a_1^2 + a_2^2$. Die den Interferenzstreifen zugehörigen Wellenlängen werden dann aus der folgenden Gleichung gefunden:

$$\frac{d(a^2)}{d\lambda} = 0.$$

Vernachlässigt man, wie oben gesagt, die Dispersion, so ergibt sich hieraus die Bedingung:

$$(1) \quad \begin{cases} \alpha_1 n_1 \cos^2 \alpha \sin \left(\frac{2d n_1}{\lambda} + A \right) 2\pi \\ + \alpha_2 n_2 \sin^2 \alpha \sin \left(\frac{2d n_2}{\lambda} + A \right) 2\pi = 0. \end{cases}$$

Wenn man die beiden Sinus je nach zwei Winkeln entwickelt, indem man setzt:

$$2d n_1 + A\lambda = [d(n_1 + n_2) + A\lambda] + [d(n_1 - n_2)]$$

$$\text{und: } 2d n_2 + A\lambda = [d(n_1 + n_2) + A\lambda] + [d(n_1 - n_2)]$$

lässt sich (1) auf die Form bringen:

$$(2) \quad A_1 \sin(d(n_1 + n_2) + A\lambda) \frac{2\pi}{\lambda} + A_2 \cos(d(n_1 + n_2) + A\lambda) \frac{2\pi}{\lambda} = 0.$$

Setzt man nun noch:

$$A_1 = A \cos \delta 2\pi, \quad A_2 = A \sin \delta 2\pi,$$

so geht die Gl. (2) über in:

$$(3) \quad A \sin \left(\frac{d(n_1 + n_2)}{\lambda} + A + \delta \right) 2\pi = 0.$$

δ wird bestimmt durch die Gleichung:

$$(4) \quad \operatorname{tg} \delta \cdot 2\pi = \left[\operatorname{tg} \frac{d(n_1 - n_2) 2\pi}{\lambda} \right] \frac{\alpha_1 n_1 \cos^2 \alpha - \alpha_2 n_2 \sin^2 \alpha}{\alpha_1 n_1 \cos^2 \alpha + \alpha_2 n_2 \sin^2 \alpha}.$$

Zur Vereinfachung der Formeln werde noch eingeführt der mittlere Brechungsindex für Glimmer:

$$n = \frac{n_1 + n_2}{2},$$

und die der Einheit nahezu gleiche Grösse:

$$h = \frac{\alpha_1 n_1}{\alpha_2 n_2}.$$

(3) geht dann über in:

$$(3_a) \quad A \sin \left(\frac{2dn}{\lambda} + A + \delta \right) 2\pi = 0 \quad \text{und (4) in:}$$

$$(4_a) \quad \operatorname{tg} \delta \cdot 2\pi = \frac{k - \operatorname{tg}^2 \alpha}{k + \operatorname{tg}^2 \alpha} \operatorname{tg} \frac{d(n_1 - n_2) 2\pi}{\lambda}.$$

Aus (3_a) ergibt sich für die den Interferenzstreifen entsprechenden Wellenlängen die Bedingung:

$$\frac{2dn}{\lambda} + A + \delta = m.$$

worin m eine ganze Zahl bedeutet. Zur Bestimmung von Δ dienen wieder, drei Interferenzstreifen entsprechend, die drei Gleichungen:

$$\frac{2dn}{\lambda_m} + \delta_m = m, \quad \frac{2dn}{\lambda_{m+1}} + \delta_{m+1} = m + 1,$$

$$\frac{2dn}{\lambda'_{m+1}} + \Delta + \delta'_{m+1} = m + 1.$$

Die δ berechnen sich aus der Gl. (4_a). Ist in dieser der erste Factor auf der rechten Seite = 0 oder 1, so ist $\delta = 0$ oder mit λ umgekehrt proportional. In beiden Fällen erhält man $\Delta = (\lambda_m / \lambda'_{m+1}) \cdot ((\lambda'_{m+1} - \lambda_m) / (\lambda_m - \lambda_{m+1}))$, d. h. den gleichen Werth, wie wenn der Glimmer nicht doppelbrechend wäre. Im allgemeinen haben aber die δ verschiedene Werthe, die nicht mit λ umgekehrt proportional sind. Es kommt indess nur auf die Unterschiede der δ an, da man einen der Werthe mit m zu einer neuen Grösse m' verschmelzen kann, was an der Formel für Δ nichts ändert. Bei meinen Versuchen war δ stets kleiner als 1. Für einen besonders ungünstigen Fall, nämlich dass der erste Factor auf der rechten Seite von (4_a) den Werth $1/2$ erhält, und dass $\delta \cdot 2\pi$ in der Nähe von $3\pi/4$ liegt, habe ich $(\delta_{m+1} - \delta_m)$ durch Rechnung = 0,01 gefunden; dies würde in der Bestimmung der Lage eines Interferenzstreifens einem Versehen um 0,01 Streifenbreiten entsprechen, das innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fällt. Die Doppelbrechung im Glimmer ist demnach bei Anwendung von polarisirtem Lichte mit beliebigem Azimuth und somit auch bei Anwendung von natürlichem Licht ohne merklichen Einfluss auf die Bestimmung der Phasenänderung Δ .

c. Weitere Versuche. — Der auffällige Gegensatz zwischen den Beobachtungen von Wernicke und den meinen bewog mich, noch weitere Versuche unter abgeänderten Bedingungen anzustellen. Zunächst wurden die Glimmerblättchen durch Glasblättchen ersetzt. Es wurde auch auf solchen Silber durch Zerstäuben niedergeschlagen. An den Stellen, wo das zur Herstellung der Grenze Silber-Luft dienende Blättchen nicht glatt aufgelegt hatte, und sich daher eine keilförmige Silberschicht gebildet hatte (vgl. p. 651), sah man, wie bei den

Versuchen mit Glimmer die Luftinterferenzen über etwa dreiviertel Streifenbreiten hinweg nach Roth zu mit den Silberinterferenzen zusammenhängen (Fig. 13).

Um auch für chemisch niedergeschlagenes Silber den Gang der Phasenänderung zu prüfen, stellte ich einen Keil auf die folgende Weise her. Ein Glasblättchen wurde schräg in eine Versilberungsflüssigkeit eingetaucht (s. Fig. 14). Von den zwei sich bildenden Menisken benetzte der untere das Blättchen auf eine grössere Strecke hin als der obere. Der Silberkeil, der an der Stelle des Meniskus auf der unteren Seite entstand, wurde zur Untersuchung benutzt. Die auf solche Weise hergestellten Keile zeigen zwar in der Regel auch, wie die durch Anwendung von Cylinderlinsen gewonnenen periodische Schwankungen der Dicke. Indess konnte bei den untersuchten Spiegeln durch Ueberführung in Jodsilber nachgewiesen werden, dass der Keil an seiner dünnsten Stelle, auf die es hier allein ankommt, mit der Dicke 0 ansetzt und dann allmählich an Dicke zunimmt. Auch hier erhielt ich dieselbe Erscheinung wie früher (Fig. 13). Die Luftinterferenzen waren mit den Silberinterferenzen nach Roth zu durch einen Bogen verbunden, der über etwa dreiviertel Streifenbreiten hinwegging. Fragt man nach der Ursache der Abweichung des Resultates von Wernicke von dem meinen, so liegt die folgende Vermuthung nahe: Wernicke gibt an, dass wenn anstatt des Silbers ein transparentes Medium von grösserem Brechungsvermögen als dem des Glases die Lamelle begrenzte, die Verschiebung der Interferenzstreifen dieselbe Richtung haben würde wie bei Silber. Es wird später gezeigt werden (§ 10), dass auch bei Schichten transparenter Medien die Verschiebung der ihnen entsprechenden Interferenzstreifen bei zunehmender Dicke der Schicht nach dem rothen Ende des Spectrums zu erfolgt. Hat also Wernicke die untersuchten Silberblättchen in Jodsilber verwandelt und die Richtung der Verschiebungen im selben Sinne wie zuvor gefunden, so stehen seine Beobachtungen mit den meinen im Einklang. Wernicke hat sich dann nur in der Dicke seiner Blättchen geirrt.

Es dürfte somit kein Zweifel mehr darüber vorhanden sein, dass die Verschiebung der Silberinterferenzen nach Roth und

nicht nach Violett erfolgt. Was bedeutet nun dieses Verhalten? — Wenn man die Dicke der Silberschicht von Null bis zur Undurchsichtigkeit wachsen lässt, so ändert sich die Phase des am Silber reflectirten Lichtes ebenso, als ob das Glimmerblättchen an Stelle der Silberbelegung fortwährend an Dicke zugenommen hätte, d. h. als ob das Licht fortwährend einen grösseren Weg zurückgelegt haben würde. Nennt man nun eine Aenderung der Phase bei Reflexion eines Lichtstrahles an der Grenze zweier Medien eine Verzögerung oder Beschleunigung, je nachdem der Strahl sich so verhält, als hätte er einen grösseren oder kleineren Weg zurückgelegt, als den von einem Strahl durchmessenen, welcher an der geometrischen Grenze der beiden Medien reflectirt wird, so folgt: Die Reflexion an Silber bedingt gegenüber derjenigen an Luft und folglich auch absolut genommen¹⁾ eine Phasenverzögerung von etwa dreiviertel Wellenlängen und nicht eine Beschleunigung von einer viertel Wellenlänge. Würde der Brechungsexponent des Silbers grösser, als derjenige des Glases sein, so könnte man auch sagen: die Absorption bewirkt bei Silber eine Phasenverzögerung des reflectirten Lichtes von einer viertel Wellenlänge — nämlich gegenüber der Phasenänderung bei Reflexion im optisch dünneren am dichteren Medium. In diesem Sinne ist das zweite oben angeführte Citat von Wernicke zu verstehen: „Die Absorption bewirkt im Silber eine Phasenverzögerung von nahezu 90°.“ Damit steht aber das erste Citat im Widerspruch, wonach bei zunehmender Dicke des Silbers sich die Interferenzstreifen für Silber nach dem violetten Ende des Spectrums verschieben. Wäre das der Fall, so müsste man schliessen: die Phasenänderung ist eine Beschleunigung. Die mitgetheilten Versuche zeigen nun, dass bei zunehmender Dicke des Silbers die Verschiebung der Interferenzstreifen für Silber nach dem rothen Ende des Spectrums erfolgt. Man darf also

1) Dass bei Reflexion im optisch dichteren am optisch dünneren Medium keine Phasenänderung eintritt, folgt aus dem Fresnel'schen (Pogg. Ann. Ergbd. 2. p. 345. 1845) und dem Lloyd'schen (Pogg. Ann. 45. p. 95. 1838) Spiegelversuche und aus dem Dunkelbleiben des Centrums der Newton'schen Ringe.

jetzt mit Recht schliessen: Die Phasenänderung bei Reflexion an Silber ist eine Verzögerung.

§ 9. Das Verhalten durchsichtiger Körper.

Da es zunächst von hohem Interesse war, die nunmehr für Silber entschiedene Frage für durchsichtige Körper zu untersuchen, bei denen die Phasenänderung eine halbe Wellenlänge beträgt, wurden einige der benutzten Silberblättchen in Jodsilber verwandelt. Auch hier sah man jetzt, wenn man von dünneren zu dickeren Schichten überging, die Jodsilberinterferenzen sich gegen die Luftinterferenzen nach Roth zu verschieben; aber die Verschiebung hielt nicht inne bei einer halben Streifenbreite, sondern ging weiter, sodass die Jodsilberstreifen die anderen sogar mehrfach überholten. Da der Verschiebung bei den anfangs untersuchten Blättchen keine Grenze gesetzt war, so stellte ich dickere conusförmige Jodsilberschichten her. Hier bot sich nun folgende Erscheinung dar. Zuerst überholten die Jodsilberinterferenzen die Luftinterferenzen mehrfach wie zuvor; dann fingen sie aber an zeitweise undeutlich zu werden und verschwanden; etwa ein viertel Streifenbreite gegen die Luftinterferenzen nach Roth zu verschoben, tauchten sie wieder auf, gingen etwa bis zu dreiviertel Streifenbreiten und verschwanden wieder; wenn sie wieder auftauchen, sind sie aber bereits weiter gegen Roth zu verschoben als vorher und verschwinden früher; schliesslich sind sie überhaupt nur noch nahezu in der Mitte zwischen zwei Luftinterferenzstreifen zu sehen und bleiben zuletzt in dieser selbst stehen, ohne wieder undeutlich zu werden. Im blauen Theile des Spectrums wurde die definitive Stellung, die also eine halbe Streifenbreite gegen diejenige der Luftinterferenzen verschoben ist, bei einer geringeren Dicke des Jodsilbers erreicht, als im rothen. Es wird gezeigt werden, dass dies von der grösseren Undurchsichtigkeit des Jodsilbers für blaue Strahlen herrührt.

Aehnlich verhalten sich Kupferoxydspiegel, welche durch Zerstäuben einer Kupferelectrode in Sauerstoff erhalten wurden.

Was hat diese Erscheinung zu bedeuten? Soll man annehmen, dass die Phasenänderung bei durchsichtigen Körpern einer Verzögerung von einer grösseren ungeraden Anzahl von

halben Wellenlängen entspricht? Diese Annahme erwies sich bald als unhaltbar. Bei dünneren Jodsilberschichten betrug nämlich die Verschiebung der Streifen gerade an den Stellen eine Anzahl von ganzen Streifenbreiten, wo gleichzeitig die Interferenzminima auftraten, die der Jodsilberschicht allein entsprachen, d. h. die Erscheinung war so, als ob das an der vorderen Glimmerfläche reflectirte Strahlenbündel nicht mit dem an der hinteren Glimmerfläche, sondern mit dem an der hinteren Fläche der Jodsilberbelegung reflectirten zur Interferenz gelangte. Um einen besseren Einblick in diese Vorgänge zu erhalten, habe ich zunächst einen anderen Weg eingeschlagen.

IV. Die Interferenz dreier Strahlenbündel, welche an zwei aneinander grenzenden durchsichtigen Lamellen senkrecht reflectirt sind.

§ 10. Beschreibung der Erscheinung und Theorie derselben.

Es wurde auf einem dünnen Glimmerblättchen eine conusförmige Jodsilberschicht hergestellt, welche in der Mitte ziemlich stark, nach aussen zu an Dicke rasch abnahm. Ein Theil des Interferenzbildes, das man sah, wenn man dieses Blättchen vor den Spalt des Spectrometers brachte, die Jodsilberseite vom Spalte abgewandt, ist in Fig. 15 schematisch dargestellt. Die schärferen und engeren Interferenzstreifen sind die durch das Jodsilberblättchen veränderten Interferenzen für Glimmer; die verwascheneren, breiteren rühren von der Jodsilberschicht allein her. Die schwach gezeichneten Linien bezeichnen die Lage der Interferenzstreifen, welche auftreten würden, wenn die Jodsilberschicht nicht vorhanden wäre. Dieses Bild zeigt die Erscheinungen nebeneinander, die vorher nacheinander gesehen wurden und im vorigen Paragraphen beschrieben sind. Im Rothen ziehen die Glimmer-Jodsilberinterferenzen in der Figur ununterbrochen von rechts unten nach links oben; das entspricht einer Verschiebung der Interferenzstreifen um mehrere Streifenbreiten gegen die Glimmer-Luftinterferenzen. Die Glimmer-Jodsilberinterferenzen sind an den Stellen geknickt, wo sie von den Jodsilberinterferenzen durchsetzt werden; an diesen

Stellen also geht die Phasenänderung am raschesten vor sich. Im Grünen sind an den nämlichen Stellen die Glimmer-Jodsilberinterferenzen unterbrochen, d. h. hier werden die Interferenzen bisweilen undeutlich, treten, gegen die Interferenzen Glimmer-Luft ein wenig nach Roth zu verschoben, wieder auf und gehen dann noch weiter nach Roth zu, um wieder zu verschwinden. Mehr nach Blau zu werden die Interferenzen immer steiler, bis sie im Violetf ganz aufrecht stehen in der Mitte der Streifen Glimmer-Luft. Im wesentlichen die gleiche Erscheinung beobachtete ich bei anderen auf Glimmer niedergeschlagenen Jodsilber- und Kupferoxydspiegeln.

Diese verwickelte Erscheinung schien mir anfangs mit der Theorie im Widerspruch zu sein. Denn findet die Reflexion des Lichtes genau an der Grenze zweier Medien statt, so ist die Erscheinung anzusehen, als erzeugt durch eine Interferenz der drei Strahlenbündel, die von den drei Grenzen der beiden dünnen Blättchen reflectirt werden. Paart man diese Bündel zu je zweien, so sollte man drei Interferenzsysteme erwarten, die sich einfach durchkreuzen, während man in Wirklichkeit nur zwei sieht, die sich gegenseitig mit Knickungen durchsetzen. Hr. Prof. Kundt hat mich indess darauf aufmerksam gemacht, dass dieser Schluss nicht gerechtfertigt ist, weil die drei construirten Paare von Strahlenbündeln nicht voneinander unabhängig sind. In der That lässt sich die Erscheinung von der Theorie vollständig wiedergeben. Dieselbe verläuft, wie die folgende Rechnung zeigen wird, gerade so, als ob jede Reflexion an der geometrischen Grenze zweier aneinander stossender Medien stattfände mit einer Phasenänderung des Strahles von Null, bezüglich einer halben Wellenlänge, je nachdem das zweite Medium optisch dünner oder dichter ist, als das erste.

Die Verrückung der Aethertheilchen sei für den auffallenden Strahl $A \sin(t/\tau - z/\lambda_0)$, worin z die Coordinate senkrecht zur Richtung des Blättchens und mit dem Anfangspunkte in der Ebene desselben und λ_0 die Wellenlänge in Luft bedeuten möge. Es seien im Folgenden Y, y Aetherverrückungen; A, a Amplituden. Die Indices 1, 2, 3 mögen sich bei diesen Grössen auf die drei Grenzen der beiden Blättchen beziehen (s. Fig. 16).

Bei den Grössen d und λ indes sollen sich die Indices 1 und 2 auf Glimmer, bezüglich Jodsilber beziehen.

Der im ganzen von den Blättchen reflectirte Strahl kann zunächst als zusammengesetzt betrachtet werden aus zwei Strahlen, von denen der eine an der Fläche 1 reflectirt ist und der zweite selbst wieder aus zwei Einzelreflexionen 2 und 3 besteht. Für $z = 0$ und den ersten dieser Strahlen ist:

$$Y_1 = A_1 \sin \left(\frac{t}{r} - \frac{1}{2} \right) 2\pi,$$

für den zweiten:

$$Y_2 = A_2 \sin \left(\frac{t}{r} - \frac{2d_1}{\lambda_1} - \frac{\delta}{2\pi} \right) 2\pi.$$

Die Intensität des im ganzen reflectirten Strahles ist dann:

$$A^2 = A_1^2 + A_2^2 - 2 A_1 A_2 \cos \left(\frac{2d_1}{\lambda_1} + \frac{\delta}{2\pi} \right) 2\pi.$$

A^2 wird ein Minimum, wenn $(2d_1/\lambda_1) + (\delta/2\pi) = n$, d. h. gleich einer ganzen Zahl wird. Die λ_1 , welche dieser Gleichung genügen, entsprechen den Glimmerinterferenzen. Fände die Reflexion an der hinteren Glimmerfläche, anstatt an Jodsilber, an Luft statt, so wäre $\delta = 0$. δ ist also die durch das Jodsilber bedingte Phasenänderung und numerisch gleich der dadurch verursachten Verschiebung der Interferenzstreifen. δ ergibt sich aus der Gleichung $Y_2 = y_2 + y_3$, worin y_2 und y_3 den Einzelreflexionen 2 und 3 entsprechen, es ist:

$$y_2 = a_2 \sin \left(\frac{t}{r} - \frac{2d_1}{\lambda_1} - \frac{1}{2} \right) 2\pi,$$

$$y_3 = a_3 \sin \left(\frac{t}{r} - \frac{2d_1}{\lambda_1} - \frac{2d_2}{\lambda_2} \right) 2\pi.$$

Hieraus findet man:

$$(1) \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\sin \varphi}{\cos \varphi - k}, \quad \text{worin:}$$

$$(2) \quad \varphi = \frac{4\pi d_2}{\lambda_2}; \quad k = \frac{a_2}{a_3}.$$

Ausser der Lage kommt noch die Deutlichkeit der Interferenzstreifen in Frage; diese wird bestimmt durch das Verhältniss $(A_2:A_1)$ der zur Interferenz gelangenden Strahlen. A_1 ist eine Constante; nur A_2 ändert sich mit der Dicke des Jodsilberblättchens, und zwar ist:

$$(3) \quad A_2^2 = a_2^2 + a_3^2 - 2 a_2 a_3 \cos \varphi.$$

Die Abhängigkeit der Phasenänderung von der Dicke des Jodsilberblättchens wird wesentlich bestimmt durch den Parameter k . Derselbe ist für geringe Dicken klein, weil der Unterschied der Brechungsexponenten von Luft und Jodsilber grösser ist als der von Glimmer und Jodsilber, und die Absorption in dem letzteren noch verschwindend. Bei wachsender Dicke wird aber die Absorption im Jodsilber beträchtlich; es nimmt dann a_3 ab und k zu. So lange k klein ist, kann man mit einer geringen Correction setzen: $\delta = \varphi$. D. h. anfangs nimmt die Phasenänderung mit d_2 fast proportional zu. Die Interferenzen verschieben sich so, als ob die Dicke des Glimmerblättchens um eine im Verhältniss der Wellenlängen stehende Dicke des Jodsilberblättchens zunähme. Bei wachsender Dicke nimmt k zu, und die Abweichung von diesem Verhalten wird grösser. Fragt man, wann die Aenderung von δ mit d_2 am grössten ist, so lehren die Formeln (1) und (2), dass dies dann geschieht, wenn $2d_2 = m\lambda_2$ ist. Die diese Gleichung befriedigenden λ_2 machen aber gleichzeitig A_2^2 nach Formel (3) zu einem Minimum und entsprechen den für Jodsilber allein auftretenden Interferenzen. D. h. die Glimmerinterferenzen ändern ihre Lage bei gleichbleibender Dickenänderung des Jodsilberblättchens am raschesten an den Stellen, wo sie von den Jodsilberinterferenzen durchsetzt werden; eine Folgerung, welche mit der Beobachtung (s. Fig. 15) im Einklange steht.

Ist k nahezu = 1, so dass man setzen kann: $k = \cos \varepsilon$, worin ε einen kleinen Winkel vorstellt, so ergeben sich für φ und δ die folgenden zugehörigen Werthe:

$$\begin{array}{cccccc} \varphi & : & \varepsilon & \pi & 2\pi - \varepsilon & 2\pi \\ \delta & : & \frac{\pi}{2} & \pi & \frac{3\pi}{2} & 2\pi \end{array}$$

Während sich also φ um 2ε ändert in der Nähe von $\varphi = 0$, ändert sich δ um π . Gleichzeitig wird aber A_2 nahezu gleich Null. Daraus folgt, dass die Interferenzen für $\varphi = 2m\pi$ oder $2d_2 = m\lambda$ nicht mehr zu erkennen sein werden. Erst wenn φ und mit ihm δ wieder grösser geworden, nimmt auch A_2 wieder zu; d. h. dann tauchen die Interferenzen wieder

auf, verschieben sich nach dem Rothen (da δ mit φ und d_2 wächst), um nachher wieder zu verschwinden. Für $k = 1$ und $\varphi = 0$ macht δ einen Sprung, indem es sich plötzlich um π ändert. Ist k ein wenig grösser als 1, so dass man setzen kann: $k = (1/\cos \varepsilon)$, worin ε wieder einen kleinen Winkel vorstellt, so erhält man für φ und δ die folgenden zugehörigen Werthe:

$$\begin{array}{ccccc} \varphi : & 0 & \pi & 2\pi - \varepsilon & 2\pi \\ \delta : & \frac{\pi}{2} + \varepsilon & \pi & \frac{3\pi}{2} - \varepsilon & \pi. \end{array}$$

In diesem Falle pendelt also bereits δ um den Werth π hin und her, wie die Interferenzen um die Mittellage zwischen zwei Interferenzstreifen Glimmer-Luft. Man sieht indess nur die Verschiebung nach Roth und nicht die in der umgekehrten Richtung, weil, für $\varphi = 2m\pi$, A_2 ein Minimum wird, die Interferenzen daher undeutlich werden. Wie man leicht aus Formel (1) erkennt, werden die Grenzen, innerhalb deren δ bei wachsendem k schwankt, immer engere, bis, für $k = \infty$, δ den constanten Werth π annimmt. D. h. bei grösserer Dicke des Jodsilberblättchens bleiben schliesslich die Interferenzstreifen Glimmer-Jodsilber in mitten je zweier Streifen Glimmer-Luft stehen, wie das auch beobachtet wurde. Die Theorie stimmt somit zunächst qualitativ vollständig mit dem Experiment überein. Im Folgenden werden auch Messungen mitgetheilt, welche diese Uebereinstimmung darthun.

Die am Anfang des vorigen Paragraphen aufgeworfene Frage kann jetzt beantwortet werden. Es hat sich herausgestellt, dass schon von den dünnsten Jodsilberschichten an die Erscheinung so verläuft, als ob bei der Reflexion in Glimmer an Jodsilber eine Phasenänderung von einer halben Wellenlänge eintritt. Dieselbe rührt somit weder von einer Verlängerung noch einer Verkürzung des vom Lichte zurückgelegten Weges her und kann demnach nur als die Folge einer Umkehr der Schwingungsrichtung in der reflectirenden Fläche aufgefasst werden.

§. 11. Verwerthung der beschriebenen Interferenzerscheinungen zu einer Methode der Dickenbestimmung, welche eine Silberschicht von der Dicke eines Milliontelmillimeters der Messung noch eben zugänglich macht.

Im vorigen Paragraphen wurde gezeigt, dass die Verschiebung der Interferenzstreifen bei Glimmerblättchen, wenn die zweite Reflexion an sehr dünnen Jodsilberschichten stattfindet, deren Dicke nahezu proportional ist. Diese Thatsache kann dazu benutzt werden, die Dicke von Silberblättchen zu bestimmen von einer Feinheit, bei der andere Methoden versagen. Denn die Verschiebung der Interferenzstreifen ist noch messbar bei keilförmigen Schichten, welche kaum mehr einen Unterschied der Färbung an verschiedenen Stellen aufweisen, deren Dicke somit durch die Färbung kaum mehr zu ermitteln sein dürfte. Um eine Vorstellung zu bekommen, wie weit diese neue Methode reicht, überlege man, dass eine Verschiebung der Interferenzen um eine Streifenbreite der Dicke eines Jodsilberblättchens von einer halben Wellenlänge in Jodsilber oder etwa ein viertel Wellenlänge in Luft entspricht, einer Dicke der ursprünglichen Silberschicht also von etwa $\frac{1}{16}$ Wellenlänge. Unter günstigen Verhältnissen wird man nun eine Verschiebung von $\frac{1}{30}$ Streifenbreite noch eben wahrnehmen können. Einer solchen Verschiebung entspricht eine Silberdicke von $\frac{1}{16} \cdot 30 = \frac{1}{480}$ Wellenlänge in Luft. Fand diese Verschiebung für eine Farbe statt, deren Wellenlänge $= 480 \mu\mu$, so erhellt, dass eine Silberschicht von der Dicke eines Milliontelmillimeters noch eben der Messung zugänglich ist.

Mit Beibehaltung früherer Bezeichnungen ist:

$$\begin{aligned} 2d_1 n_1 &= m \lambda_m = (m+1) \lambda_{m+1}, \\ 2d_1 n_1 + \frac{\delta}{2\pi} \lambda'_{m+1} &= (m+1) \lambda'_{m+1}, \quad \text{also:} \\ (1) \quad \frac{\delta}{2\pi} \lambda'_{m+1} &= \frac{\lambda'_{m+1} - \lambda_{m+1}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}} \lambda_m. \end{aligned}$$

Es ist aber (s. p. 661):

$$(2) \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{\sin q}{\cos q - k}, \quad \text{worin:}$$

$$(3) \quad q = \frac{4\pi d_2 n_2}{\lambda'_{m+1}}; \quad k = \frac{a_2}{a_1}.$$

Die Grösse δ berechnet sich nach Formel (1); mit Hülfe von k kann daraus q und somit d_2 bestimmt werden. Ausser den Brechungsexponenten für Glimmer und Jodsilber ist zur Ermittlung von k noch der Absorptionscoefficient des Lichtes erforderlich. Derselbe wurde für eine Jodsilberlamelle bestimmt. Wegen der stärkeren Absorption der blauen Strahlen wurden diese bei der Dickenbestimmung meist ausgeschlossen. Für rothe Strahlen und eine Jodsilberdicke von 100 $\mu\mu$ hat k etwa den Werth 0,4. Bis zu dieser Dicke beträgt die Differenz von q und δ im Maximum $\frac{1}{3}q$.

Die Bestimmung der Dicke d_2 des Jodsilberblättchens geschah nun in folgender Weise. Es wurde für bestimmte Farben und für verschiedene Werthe d_2 nach den obigen Formeln δ ausgerechnet und als Function von d_2 graphisch dargestellt. Aus den beobachteten δ konnte dann d_2 an den Curven unmittelbar abgelesen werden. Um einen Einblick in die Genauigkeit der Methode zu geben, sind in Tabelle 8 die an verschiedenen Stellen einer keilförmigen Jodsilberschicht ausgeführten Dickenbestimmung zusammengestellt. Uebereinanderstehende Zahlen geben für dieselbe Stelle Werthe, welche aus Verschiebungen der Interferenzen in Nähe der Linien C und E ermittelt sind.

Tabelle 8.

C	11,9	11,8	22,5	36,8	33,3	50,2	73,3	75,8
E	8,6	12,6	22,5	36,5	40,4	50,9	67,0	68,9

Die Abweichungen zweier zugehörigen Werthe bleiben mit Ausnahme derjenigen für die dünnste Stelle unter 20 Proc. Für eine Schicht von grösserer Dicke kann die Methode durch die von Wernicke controlirt werden. Ich erhielt nach der neuen Methode für die Dicke einer Jodsilberschicht die Werthe:

C 125, F 110

nach Wernicke: 113.

§ 12. Wie gering darf die Dicke einer Silberschicht sein, die man noch eben wahrnehmen kann?

Die soeben angegebene Methode macht es möglich, eine Antwort auf diese Frage zu finden. Es wurden unter denselben Verhältnissen zwei Silberspiegel, ein ziemlich dicker und

ein sehr dünner, auf Glimmerblättchen mit gerader Begrenzungslinie (vgl. p. 649) hergestellt. Bei der Herstellung des letzteren war der Inductionsapparat nur wenige Secunden in Thätigkeit. In der Mitte des Spiegels, d. h. unter dem Fusspunkt der Kathode war dann ein deutlicher Silberbeschlag zu erkennen; nach aussen zu aber wurde die Grenze der Belegung auf dem Glimmerblatt verwaschen.

Der Abstand derjenigen Stelle (*a*) von der Mitte des Spiegels, wo die Grenze bei günstiger Beleuchtung noch eben zu erkennen war, wurde gemessen. Eine unmittelbare Dickenbestimmung dieser Stelle konnte nicht ausgeführt werden, da hier keine Verschiebung der Interferenzstreifen mehr zu erkennen war. Eine ziemlich genaue Schätzung lässt sich aber erreichen, wenn man annimmt, dass die Dicken der beiden unter gleichen Verhältnissen hergestellten Spiegel in gleichen Abständen vom Fusspunkt der Kathode überall im gleichen Verhältniss stehen. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurde die Dicke der dünneren Silberschicht an zwei Stellen (*b*, *c*) gemessen, die der dickeren an den entsprechenden. Ausserdem wurde sie an der der Stelle (*a*) des dünneren Spiegels entsprechenden ermittelt. Die Punkte *a*, *b*, *c* befanden sich in einem Abstände von dem Fusspunkt der Kathode bezüglich gleich 36,2, 6,8 und 2,2 mm. Die Dicken ergaben sich für die dickere (I) bezüglich dünnere (II) Silberschicht wie folgt:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
I	2,1	47	103
II	<i>x</i>	2,4	6,9

Bei Verwendung der Werthe *b* und *c* erhält man für die gesuchte Dicke *x* die Werthe:

$$0,11 \text{ und } 0,14,$$

nach oben zu abgerundet 0,2. Es ist also eine Silberschicht noch wahrnehmbar, deren Dicke nicht grösser ist als 0,2 Milliontelmillimeter.

Nun findet die kinetische Gastheorie für den Moleculardurchmesser verschiedener Elemente und Verbindungen Werthe, die meist zwischen 0,1 und $1\mu\mu$ liegen. Van der Waals

berechnet beispielsweise den Moleculardurchmesser von Wasserstoff zu $0,14 \mu\mu$. Nimmt man an, dass der Durchmesser eines Silbermolecüls von der gleichen Grössenordnung ist, so würde daraus folgen, dass man eine Silberschicht bereits wahrnehmen kann, wenn nur wenige Molecüle in ihr übereinandergelagert sind. Mit Sicherheit kann man aber sagen, dass 0,2 Milliontelmillimeter eine obere Grenze für den Durchmesser eines Silbermolecüls ist.

Es möge noch erwähnt werden, dass schon Faraday¹⁾ dünne Goldblättchen hergestellt hat, deren Dicke er auf ein Hundertel Wellenlänge, also etwa 5 Milliontelmillimeter schätzte.

V. Genauere Untersuchung der Phasenänderung des Lichtes bei Reflexion an durchsichtigen Metallschichten.

§ 13. Die Abhängigkeit der Phasenänderung von der Dicke der Schicht und von der Farbe bei Silber.

Da es durch die in § 11 beschriebene Methode ermöglicht war, die Dicke von Silberschichten zu messen, bei denen die Phasenänderung bereits anfängt, variabel zu werden, so schien es von Interesse, die Abhängigkeit der Phasenänderung von der Dicke des genaueren festzustellen. Bei diesen durchsichtigen Silberblättchen verstehe ich unter Phasenänderung diejenige des reflectirten Gesamtstrahles, einerlei woher er stammen mag, ob bloß von den Grenzen des Silberblättchens oder auch noch von einer Reflexion aus dem Inneren desselben. Für mehrere conusförmige Silberblättchen auf Glimmer wurde an verschiedenen Stellen und für verschiedene Farben die Phasenänderung ermittelt und jeweils die Entfernung der untersuchten Stelle von dem Ende des Blättchens durch Ablesung am Stativ (vgl. p. 650) bestimmt. Sodann wurde die Verwandlung in Jodsilber und die Dickenbestimmung der betreffenden Stellen ausgeführt genau nach der in § 11 beschriebenen Methode. Die Beobachtungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die Phasenänderungen sind in Bruchtheilen einer Wellenlänge angegeben. Die über den verticalen Spalten stehenden λ geben die Farbe an, in deren Nähe die Phasenänderung bestimmt wurde. Die den hori-

1) Faraday, Pogg. Ann. 101. p. 313. 1857.

zontalen Spalten voranstehenden d bezeichnen die Dicken der Silberschichten wie früher in Milliontelmillimetern.

Tabelle 9.

Spiegel Nr. 1.

a.				b.			
d	$\lambda = 647$	534	455	d	$\lambda = 647$	512	439
0,8	0,07	0,11	0,08	2,0	0,30	0,55	0,71
1,3	0,17	0,23	0,58	2,3	0,45	0,58	—
2,0	0,30	0,48	0,66	3,0	0,52	0,65	0,73
2,5	0,41	0,54	0,66	3,5	0,55	0,63	0,71
3,4	0,58	0,63	0,70	8,7	0,61	0,68	0,73
8,0	0,63	0,66	0,69	12,1	0,67	0,68	0,69
12,1	0,67	0,70	0,70				

Tabelle 10.

Spiegel Nr. 2.

d	$\lambda = 646$	534	455
5,5	0,45	0,55	0,64
7,4	0,55	0,60	0,66
9,0	0,58	0,61	0,70
11,7	0,59	0,62	0,66
14,2	0,60	—	—
19,3	0,60	—	—
53,4	0,62	0,65	0,67

Tabelle 11.

Spiegel Nr. 3.

d	$\lambda = 652$	531	449
16,2	0,52	0,57	0,64
33,2	0,54	0,60	0,61
76,3	0,57	0,61	0,62
80,4	0,66	0,62	0,62

Für zwei verschiedene Dicken wurde bei Spiegel Nr. 1 die Phasenänderung für mehrere über das ganze Spectrum gleichmässig vertheilte Farben gemessen:

Tabelle 12.

d	$\lambda = 683$	647	615	585	559	534	512	492	473	455	439	424
a) 2,0	0,27	0,30	0,37	0,41	0,42	0,48	0,53	0,58	0,62	0,66	0,71	0,76
b) 12,1	—	0,67	0,63	0,67	0,63	0,70	0,68	0,66	0,68	0,70	0,69	0,67

Zur Veranschaulichung der Beobachtungen dienen die Curven der Fig. 17. Zur Verzeichnung derselben wurden diejenigen Tabellen benutzt, die eine grössere Anzahl von Punkten ergeben.

So dienten die Werthe der Tabelle 9a zur Construction der drei Curven Fig. 17_a, welche für die drei Farben im Orange ($\lambda = 647$), Grün ($\lambda = 534$) und Blau ($\lambda = 455$) die Ab-

hängigkeit der Phasenänderung von der Dicke der Silberschicht darstellen.¹⁾ Der Tabelle 10 ist die Curve Fig. 17 b für $\lambda = 646$ entnommen. Beim Anblick dieser Curven springt zweierlei sofort in die Augen. Die Phasenänderung steigt anfangs bis zu einer Dicke von etwa $4\mu\mu$ (bei Spiegel No. 1) sehr rasch und wird bald nachher nahezu constant, für Spiegel No. 2 etwa von einer Dicke von $12\mu\mu$ an. Die Aenderung der Phasenverzögerung geht bei Dicken kleiner als $4\mu\mu$ für Blau am raschesten, für Orange am langsamsten. Dies hat die Interferenzerscheinung zur Folge (Fig. 18), wie sie aus den Angaben der Tabelle 12 für $d = 2\mu\mu$ ersichtlich ist. Für eine solche Dicke beträgt die Verschiebung der Silberinterferenzstreifen im Rothen etwa eine viertel Streifenbreite nach Roth und nimmt, wenn man nach dem Violetten geht, immer mehr zu, bis sie dort eine Grösse von etwa drei viertel Streifenbreiten erreicht. Dieses Verhalten spricht sich auch in der Form des Bogens aus, durch welchen die Interferenzen in Fig. 13 zusammenhängen. Das Mittelstück dieses Bogens ist im Rothen ein wenig geneigt, während es im Blauen nahezu horizontal verläuft. Dieses merkwürdige Verhalten ist keine besondere Eigenthümlichkeit der von mir gewöhnlich benutzten Spiegel; denn die nämliche Erscheinung (Fig. 13) wie bei zerstäubtem Silber auf Glimmer zeigte sich auch bei zerstäubtem Silber auf Glas und chemisch niedergeschlagenem Silber auf Glas.

Die verschiedene Grösse der Phasenänderung für die gleiche Dicke bei verschiedenen Spiegeln erklärt sich aus dem verschiedenen Grade der Verunreinigung durch Silberoxyd. Namentlich bei Spiegel No. 3 ist das der Grund, weshalb die Phasenänderung erst bei einer bedeutend grösseren Dicke als bei den anderen Spiegeln beginnt constant zu werden.

§ 14. Welchen Einfluss hat das Medium, an dem die zweite Reflexion im Silber stattfindet?

Bei den bisher erwähnten Versuchen fand die Reflexion an der hinteren Silberfläche stets an Luft statt. Es ist von

1) Dass für $d = 0,8$ der Werth der Phasenänderung für $\lambda = 534$ nicht zwischen die beiden anderen Werthe fällt, kann auf einem Fehler beruhen. Bei der Verzeichnung wurde dem übrigen Verlaufe der Curven gemäss der Werth der Phasenänderung für diese Farbe als zwischen den beiden anderen liegend angenommen.

vornherein klar, dass die Phasenänderung im allgemeinen eine andere sein wird, wenn an die Stelle von Luft ein anderes Medium tritt. Man stelle sich z. B. vor, dass sich hinter dem Glimmerblättchen ein Medium von höherem Brechungsexponenten als dem des Glimmers befinde, dann wird bei einer undurchsichtigen Silberschicht die Verschiebung der Silberinterferenzen nur etwa eine viertel Streifenbreite betragen, entsprechend der bei der Reflexion an der unbelegten Stelle nun auftretenden Phasenänderung einer halben Wellenlänge. Für eine Silberdicke gleich Null ist aber keine Verschiebung mehr vorhanden. Es wird also, wenn man von Stellen dickerer zu solchen dünnerer Silberschichten geht, die Verschiebung von etwa eine viertel Streifenbreite bis Null abnehmen. Von der Richtigkeit dieser Ueberlegung kann man sich leicht überzeugen, wenn man das Glimmerblättchen mit dem darauf niedergeschlagenen Silber zur vorderen Verschlussplatte eines Glastroges macht, den man mit flüssigem Phosphor von einem Brechungsexponenten gleich ca. 2 macht.

Um unmittelbar nachzuweisen, dass ein Phasenunterschied bei der Reflexion Silber-Luft und Silber-Phosphor besteht, stellte ich an der Silberbelegung eine Grenze Luft-Phosphor her. Man sah dann im Spectrum eine kleine Verschiebung der Interferenzstreifen für Phosphor gegen die für Luft nach dem Rothen zu.

Es war von Interesse, zu erfahren, wie sich die Erscheinung gestalten würde, wenn die zweite Reflexion im Silber an einem Medium stattfände von ungefähr gleichen Brechungsexponenten wie dem des Glimmers. Als solches wählte ich Cassiaöl. Der Versuch wurde so angestellt, dass man im Gesichtsfelde zwei Grenzen wahrnahm. Die eine entsprach der Reflexion Glimmer-Luft und Glimmer-Silber-Luft; die zweite in geringem Abstände von der ersten den Reflexionen Glimmer-Silber-Luft und Glimmer-Silber-Cassiaöl. In Fig. 19 ist die Erscheinung dargestellt, wie sie für eine Silberdicke auftritt, bei der die Verschiebung der Silberinterferenzen im Rothen etwa ein viertel, im Blauen drei viertel Streifenbreiten beträgt. Es zeigt sich hier das merkwürdige Verhalten, dass die Verschiebungen der Interferenzstreifen an der zweiten Grenze

in verschiedenen Theilen des Spectrums nach verschiedenen Seiten gerichtet ist. Während im Rothen die Cassiainterferenzen nach dem Rothen zu verschoben sind, geht die Verschiebung im Blauen nach dem Violetten zu und ist für Grün gleich Null. Auf die Discussion dieser complicirten Erscheinungen soll nicht eingegangen werden.

§ 15. Verhalten des Goldes.

Ich wollte diese Versuche nicht abschliessen, bevor ich wenigstens für ein anderes Metall den Verlauf der Phasenänderung untersucht hätte. Dazu wurde Gold gewählt. Dies zeigte ein ganz merkwürdiges Verhalten. Wenn man die Dicke des Goldes von Null allmählich zunehmen liess, ging die Verschiebung der Goldinterferenzen wie bei Silber anfangs an allen Theilen des Spectrums nach Roth. Bei zunehmender Dicke trat aber ein verschiedenes Verhalten für verschiedene Farben ein. Während die Streifen im Rothen mit nur geringen Schwankungen nach Roth zu weiter gingen bis zu einer Verschiebung von etwa dreiviertel Streifenbreiten, gingen sie bei *F* wieder auf Null zurück und dann bis zu einer viertel Streifenbreite nach dem Violetten. Für Grün, welche Farbe bekanntlich vom Gold am besten durchgelassen wird, ist das Verhalten ähnlich wie das für durchsichtige Körper beobachtete. Die Interferenzen werden zeitweilig undeutlich und tauchen dann wieder an einer anderen Stelle auf, als an derjenigen, wo sie verschwanden. Zuletzt ist aber die gegenseitige Stellung der Interferenzstreifen in allen Theilen des Spectrums nahezu dieselbe. Die Goldinterferenzen stehen wie bei dickeren Silberschichten von den Luftinterferenzen, die von ihnen aus nach Violett zu liegen, zwei- bis dreimal weiter ab als von den nach Roth zu gelegenen. Welches nun bei Gold der Sinn der Phasenänderung (ob Beschleunigung oder Verzögerung) ist, und wie diese ganze Frage mit dem Eindringen des Lichtes in die Metalle zusammenhängt, darauf hoffe ich bei einer anderen Gelegenheit zurückzukommen.

Schluss und Zusammenstellung der Resultate.

Experimentell wird es zunächst wichtig sein, nicht allein für das reflectirte, sondern auch für das durchgehende Licht

und nicht allein für Silber, sondern auch für andere Metalle den Gang der Phasenänderung festzustellen und die Beziehung desselben zur Absorption des Lichtes zu untersuchen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass man dann auch auf die Brechungsexponenten der Metalle Rückschlüsse machen können.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind die folgenden:

1) Es wurden drei verschiedene Methoden zur Dickenbestimmung dünner Blättchen gefunden:

a) Die erste ist auf durchsichtige Körper und solche Metalle anwendbar, welche sich unbeschadet der Spiegelung in Verbindungen überführen lassen mit normaler Phasenänderung. Es ist indes weder erforderlich, dass diese Verbindungen gut durchsichtig sind, noch dass man ihren Brechungsexponenten kennt.

b) Die zweite ist auf alle Metalle anwendbar, vorerst aber nur für eine Metallschicht von beträchtlicher Dicke als brauchbar nachgewiesen.

c) Die dritte eignet sich für Silberschichten von einer Dicke von etwa 1—25 Milliontelmillimetern.

2) Im Anschluss an die letzte Methode ergibt sich als eine obere Grenze für den Moleculardurchmesser von Silber, d. h. die Dicke einer noch eben sichtbaren Silberschicht, 0,2 Milliontelmillimeter.

3) Die Aenderung der Phase bei senkrechter Reflexion des Lichtes an Silber nimmt von Null bis zu höchstens etwa dreiviertel Wellenlängen zu, wenn die Dicke des Silbers von Null bis zur Undurchsichtigkeit wächst. Die Phasenänderung entspricht einer Verzögerung und nicht einer Beschleunigung.

4) Die Phasenänderung bei senkrechter Reflexion des Lichtes an durchsichtigen Körpern in optisch dünneren als optisch dichteren ist weder als eine Verzögerung, noch als Beschleunigung anzusehen. Sie wird durch eine Umkehr der Schwingungsrichtung in der reflectirenden Oberfläche erklärt.

5) Es wurde bei Silber für verschiedene Farben die Abhängigkeit der Phasenänderung der Reflexion von der Dicke des Blättchens bestimmt.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg i. E.

VIII. *Ueber die Verwendung der durch Zerstäuben einer Kathode hergestellten Metallschichten bei metall-optischen Untersuchungen;*
von Otto Wiener.

In der Abhandlung¹⁾: „Zu den Eigenschaften und der Herstellung dünner, durchsichtiger Metallschichten“, sucht Hr. Wernicke nachzuweisen, dass die durch electricische Zerstäubung hergestellten Metallschichten „für die Ermittlung der optischen Eigenschaften der Metalle, namentlich ihrer optischen Constanten, gänzlich unbrauchbar sind“. Da ich bei meiner Arbeit über die Phasenänderung der Reflexion besagte Metallschichten vielfach benutzt habe, sehe ich mich veranlasst, auf die Einwürfe des Hrn. Verfassers einzugehen und einige einschlägige Thatsachen anzuführen.

Hr. Wernicke selbst scheint solche Metallspiegel nicht in Händen gehabt, sondern sich nur aus den Arbeiten des Hrn. Prof. Kundt²⁾ und des Hrn. Dessau³⁾ ein Urtheil gebildet zu haben. Dasselbe geht dahin, dass jene Metallschichten aus „Metallstaub“, aus „kleinen aufeinander gehäuften Metallstückchen“ bestehen. Er begründet diese Meinung der Hauptsache nach erstens mit ihrer angeblich geringen Cohäsion und zweitens mit ihrer Eigenschaft, Ringe zu zeigen, die den Newton'schen analog sind; eine Erscheinung, die man bisher bei Metallen noch nicht beobachtet hat.

Was den ersten Punkt anlangt, so ist es richtig, dass die Schichten sich meist leicht von ihrer Unterlage entfernen lassen. Ich habe indess auch öfters das Gegentheil zu beobachten Gelegenheit gehabt. Erstens, wenn die zu bestäubende Glasplatte der Kathode sehr nahe stand, und zweitens, wenn dünne frisch gespaltene Glimmerblättchen der Bestäubung ausgesetzt waren; ausserdem in Fällen, wo ich keine besonderen Versuchsbedingungen anzugeben weiss. Auch chemisch niedergeschlagene Silberschichten haften

1) W. Wernicke, Wied. Ann. 30. p. 452. 1887.

2) A. Kundt, Wied. Ann. 27. p. 59. 1886.

3) B. Dessau, Wied. Ann. 29. p. 353. 1886.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXI.

zuweilen schlecht auf ihrer Unterlage. Dass man bei den durch electriche Zerstäubung gewonnenen Spiegeln die Bedingungen noch nicht ermittelt hat, unter denen sie fest haften, ist kein Vorwurf ihrer Herstellung als solcher. Aber selbst wenn man kräftige Adhäsion der Schichten an ihre Unterlage verlangt, sind ursprünglich schlecht haftende Spiegel zu verwerthen. Hr. Prof. Kundt ist der Versuch geglückt, ohne Beeinträchtigung der Ebenheit des Glases und ohne Nachtheil für den Spiegel selbst das zerstäubte Metall einzubrennen. Solche Spiegel zeigen dann unter dem Mikroskop nach wie vor vollkommene Tadellosigkeit ihrer Cohärenz und überall gleichmässige Beschaffenheit.

Der letztere Umstand verträgt sich wenig mit der Vorstellung, dass man es hier mit angehäuften Metallstückchen zu thun habe. Vollständig unzulässig erscheint sie aber durch den Nachweis, dass sich durch Zerstäuben Metallschichten herstellen lassen von der geringen Dicke von 0,2 Milliontelmillimetern, der Grössenordnung eines Moleculardurchmessers¹⁾

Bei der Besprechung der Newton'schen Ringe in Metallen erwähnt Hr. Wernicke die Thatsache, dass die von Quincke beobachteten Ringe bei Silberspiegeln, die mit Anwendung von Linsen chemisch hergestellt sind, der wechselnden Dicke des Metalls ihre Existenz verdanken. Diese Thatsache, die vom Hr. Verfasser schon vor längerer Zeit festgestellt worden ist²⁾, hat mit den von Hr. Dessau beschriebenen Ringen, welche die mittelst Zerstäuben gewonnenen Spiegel zeigen, durchaus nichts zu thun. Dass sie nicht durch periodische Schwankungen der Metalldicke entstehen, habe ich in einem Fall festgestellt. An einem auf Glimmer hergestellten Silberspiegel wurde der Dickenverlauf durch Messung an verschiedenen Stellen ermittelt und als gleichmässig ansteigend befunden. Dieser Spiegel zeigte für einen grösseren Einfallswinkel im reflectirten Licht einen dunkeln Ring bei einer Metalldicke von etwa 4 Milliontelmillimetern.

1) Vgl. p. 666.

2) Jochmann, Fortschritte der Physik 27. p. 419. 1871.

Der Grund, weshalb man solche Ringe bisher noch nicht beobachtet hat, ist der gleiche, weshalb die Methode der Zerstäubung für manche Untersuchungen anderen Methoden der Spiegelherstellung bedeutend überlegen ist, nämlich der folgende. Die Methode vermag Metallkeile oder -kegel zu liefern von einer bedeutenden Ausdehnung und einem ausserordentlich kleinen Keilwinkel. Nach Messungen führe ich beispielsweise die folgenden Zahlen an. Ein Spiegel steigt auf einer Strecke von 15 mm von 1 zu 7μ (Milliontelmillimeter) Dicke an; ein anderer auf einer Strecke von 40 mm von 1 zu 12μ . Noch keine andere Methode hat bisher solche Spiegel zu liefern vermocht. Ihr Vorzug liegt auf der Hand bei allen metall-optischen Untersuchungen, wo es sich um Grössen handelt, die wie Phase und Intensität bei sehr geringer Metalldicke mit dieser sehr rasch variiren. Ich glaube daher, dass solche Spiegel sehr wohl geeignet sind zur Ermittlung der optischen Eigenschaften der Metalle. Besonders dürfte die Untersuchung derselben auf die Phasenänderung des durchgehenden Lichtes von grossem Interesse sein und wichtige Thatfachen liefern.

Der Hauptnachtheil der Spiegel besteht in der Schwierigkeit, sie rein darzustellen. Handelt es sich nur um qualitative Untersuchungen, so kann man von der äussersten Sorgfalt absehen. Anderenfalls hat Hr. Dessau gezeigt, welche Vorsichtsmaassregeln nöthig sind, um die Metallspiegel rein zu gewinnen. Neuere, im hiesigen Institut angestellte Versuche lehren übrigens, dass auch ohne diese, allein durch passende Stärke der angewandten Entladungen reine Spiegel erhalten werden können.

Dagegen dürfte die Ansicht des Hrn. Wernicke, wonach die Spiegel aus Metallstaub bestehen, den angeführten Thatfachen zufolge so lange für irrig zu halten sein, als dafür nicht ein directer Beweis erbracht ist.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg.

IX. *Zur Theorie des Bunsen'schen Photometers von Leonhard Weber.*

Es ist eine sehr auffällige Thatsache, dass angesichts der grossen Verbreitung und ausgedehnten praktischen Verwendung, welche das ingenöse Bunsen'sche Photometer gefunden hat, dennoch die Theorie desselben eine wenig entwickelte ist. Wenn man sich auf die in den bisherigen Entwicklungen der Theorie vorhandenen Formeln beschränkt, so ist man 1) nicht einmal sicher, in gewissen Fällen grobe, sogar für die Praxis unerträgliche Fehler, welche 10 Proc. des Messungsergebnisses und darüber erreichen können, zu vermeiden, und 2) entbehrt man auch jedes Anhaltes, um diejenigen physikalischen Verhältnisse zu übersehen, von denen der Empfindlichkeitsgrad des Instrumentes abhängt.

Im Folgenden soll nach genannten beiden Richtungen hin eine Ergänzung der bisherigen Theorie, soweit dieselbe sich auf die Vergleichung homogener Lichtquellen bezieht, gegeben und im Anschluss an den zweiten Punkt auf eine Beziehung psychophysischer Natur hingewiesen werden.

Die Beobachtungsmethode des Bunsen'schen Photometers lässt bekanntlich mehrfache Modificationen zu. Dieselben beziehen sich zumeist darauf, ob beide Lichtquellen, welche zu vergleichen sind, in festem Abstände aufgestellt werden, während der Schirm bei der Einstellung verschoben wird, oder ob die eine Lichtquelle und der Schirm fest aufgestellt und die andere Lichtquelle verschoben wird, oder ob der Schirm sammt einer Lichtquelle verschoben wird. Obwohl diese Methoden durch mehrere technische Nachtheile oder Vortheile untereinander verschieden sind, so führen sie doch mit Bezug auf die nachfolgenden Erörterungen zu gleichen Resultaten, und es soll deswegen an der ersteren Einstellungsart, bei welcher beide Lichtquellen in unveränderlichem Abstände stehen, zur Fixirung der Vorstellungen festgehalten werden.

Die Einstellung des Schirmes kann im allgemeinen an drei ausgezeichneten Punkten der Photometerbank erfolgen. An zweien dieser Punkte tritt ein Verschwinden des Fleckes (des transparenteren Theiles) ein. Je nachdem

dies Verschwinden an der von dem Beobachter aus gelegenen linken oder rechten Seite des Schirmes erfolgt, seien diese Punkte mit L und R bezeichnet. Ein dritter ausgezeichnete Punkt ist derjenige, an welchem beide Seiten des Schirmes den Fleck in gleichem Helligkeitscontraste gegen seine Umgebung zeigen. Dieser Punkt liegt im allgemeinen¹⁾ zwischen L und R und sei mit M bezeichnet. Bezüglich der Lage von L und R sind zwei Fälle zu unterscheiden. Entweder nämlich liegt, wie das bei den gebräuchlichsten Schirmen der Fall ist, L rechts von M , und R links von M , so dass die Reihenfolge der drei Punkte:

$R M L$

wird. Ein derartiger Schirm sei als negativer bezeichnet. Oder die drei Punkte liegen, wie meines Wissens bei den Töpler'schen Schirmen der Fall ist, in der Reihenfolge:

$L M R$.

Ein solcher Schirm sei als positiver bezeichnet. Ob ein Schirm positiv oder negativ ist, hängt von den relativen Albedo- und Transparenzcoefficienten des Schirmes und des Fleckes ab. Es kann daher auch sehr wohl der Fall eintreten, dass alle drei Punkte in einen zusammenfallen. Das äussere Kennzeichen eines positiven oder negativen Schirmes besteht darin, dass bei positiven Schirmen der Fleck in der Mitteleinstellung M hell auf dunklerem Grunde und bei negativen Schirmen dunkel auf hellerem Grunde erscheint. Um Missverständnisse zu vermeiden, sei darauf hingewiesen, dass bei manchen²⁾ Arten des Photometerschirmes die als Fleck auftretende Partie geringere Transparenz besitzt, als der übrige Theil des Schirmes, wie z. B. bei den auf mehreren Gasanstalten gebräuchlichen Photometern der Fall ist. In solchem Falle kehrt sich natürlich das eben genannte Charak-

1) Die abnormen Fälle, in denen man durch eine absichtlich sehr stark gemachte Ungleichheit beider Seiten des Schirmes die Lage des Punktes M ausserhalb des Intervalles LR erhalten kann, kommen für die Praxis nicht in Betracht und haben auch kein weiteres theoretisches Interesse.

2) Diese Schirme werden dadurch hergesellt, dass auf transparentes Papier ein Streifen oder Fleck mit nicht transparenter weisser Farbe aufgetragen wird.

teristikum für positive und negative Schirme um. Ich will indessen wie bisher, so auch im Folgenden unter dem Fleck immer die transparente Partie des Schirmes verstehen, und unter der Bezeichnung Schirm schlechtweg die weniger transparente Partie des Schirmes, also die Umgebung des Flecks.

Mit Rücksicht auf die genannten drei ausgezeichneten Einstellungspunkte sind bekanntlich folgende drei Messungsmethoden im Gebrauch:

1) Man stellt auf einen der Punkte L oder R ein, z. B. auf L , und macht einen zweiten Versuch, bei welchem die vorher links befindliche Lichtquelle J durch eine zweite mit ihr zu vergleichende J_1 ersetzt wird. Dieses Substitutionsverfahren erfordert demnach eine constante, rechts aufgestellte Hilfs- oder Vergleichslichtquelle und gibt die Beziehung zwischen J und J_1 mittelst zweier Einstellungen L .

2) Man macht beide Einstellungen L und R und findet hieraus die Beziehung zwischen der links aufgestellten Lichtquelle J und der rechts aufgestellten J_1 . Hierzu sind also gleichfalls zwei Einstellungen erforderlich.

3) Man stellt auf den Punkt M ein und findet durch diese eine Einstellung die Beziehung zwischen J und J_1 .

Von diesen drei Methoden ist die erstgenannte die vorzugsweise von Bunsen selbst angewandte und selbstverständlich einwurfsfreie.

Die Anwendung der Methoden 2) und 3) wird, soweit mir bekannt ist, durchweg unter der Voraussetzung gemacht, dass beide Seiten des Schirmes bezüglich ihrer Albedo- und Transparenzcoefficienten gleich beschaffen seien. Diese Voraussetzung ist nun nach meinen Erfahrungen thatsächlich nicht bloß selten erfüllt, sondern auch überhaupt schwer realisirbar; und die unter derselben Voraussetzung abgeleiteten bekannten Rechnungsformeln sind demzufolge mit Fehlern behaftet, deren Betrag ein recht bedeutender werden kann.

Herleitung der Rechnungsformeln.

Zum Beweise dieses Sachverhaltes ist eine Herleitung der Rechnungsformeln nothwendig unter der allgemeineren

Annahme, dass beide Seiten des Schirmes verschiedene Albedo und Transparenz besitzen. Es sei μ die auf die linke Seite des Schirmes bezogene Albedo, τ die auf dieselbe linke Schirmseite bezogene Transparenz des Schirmes. Die Constante μ bestimmt demnach denjenigen Helligkeitsantheil, welchen die linke Schirmseite der links aufgestellten Lichtquelle J verdankt, und τ denjenigen Antheil, welchen dieselbe linke Schirmseite der rechts aufgestellten Lichtquelle J_1 verdankt. In gleicher Weise seien mit μ' und τ' die auf die linke Seite des Flecks bezogenen Coëfficienten bezeichnet. Die entsprechenden Grössen für die rechte Seite des Schirmes und die rechte Seite des Fleckes seien μ_1 , τ_1 , μ'_1 , τ'_1 .

Diese Coëfficienten nehmen für verschiedene Richtungen, unter denen der Beobachter auf den Schirm sieht, im allgemeinen variable Werthe an: Es würden diese Coëfficienten nur dann constant sein, wenn sowohl Schirm als Fleck dem bekannten Lambert'schen Emanationsgesetz völlig gehorchten. In diesem, thatsächlich wohl kaum realisirbaren Falle würde auch die gewöhnlich gemachte Annahme zutreffen, dass, wenn man etwa noch mit α die entsprechenden Absorptionscoëfficienten bezeichnet:

$$(1) \quad \mu + \tau + \alpha = 1$$

ist. Die Variabilität der Grössen μ und τ mit der Beobachtungsrichtung kann indessen für das Folgende unberücksichtigt bleiben, wenn immer nur eine Beobachtungsrichtung, nämlich die zu beiden Schirmseiten symmetrische und durch Diaphragmen leicht festzuhaltende berücksichtigt wird. Nur muss man in diesem Falle von der Benutzung der Gl. (1) Abstand nehmen. Die Einführung dieser Grössen μ und τ verträgt sich übrigens mit den von Lommel und Seeliger gegebenen schärferen Auffassungen der Albedo.

Bezeichnet man noch mit H und H' die vom Beobachter wahrgenommenen Helligkeiten der linken Seite des Schirmes und der linken Seite des Fleckes, sowie mit H_1 und H'_1 die entsprechenden Grössen der rechten Seite, ferner mit J und J_1 die Intensitäten der links und rechts befindlichen Lichtquellen und mit r und r_1 die Abstände des Schirmes von

beiden Lichtquellen, so hat man, abgesehen von einem sich überall forthebenden Proportionalitätsfactor:

$$(2) \quad \begin{cases} H = \frac{J\mu}{r^2} + \frac{J_1\tau}{r_1^2}, & H' = \frac{J\mu'}{r'^2} + \frac{J_1\tau'}{r_1'^2}, \\ H_1 = \frac{J_1\mu_1}{r_1^2} + \frac{J\tau_1}{r^2}, & H_1' = \frac{J_1\mu_1'}{r_1'^2} + \frac{J\tau_1'}{r'^2}. \end{cases}$$

Für eine Einstellung des Schirmes auf den Punkt L wird $H = H'$ und daraus

$$\text{gültig für } L: J = \frac{\tau' - \tau}{\mu - \mu'} \frac{r^2}{r_1^2} J_1,$$

oder, wenn man noch das stets wiederkehrende Verhältniss r^2/r_1^2 mit E bezeichnet,

$$(3) \quad \text{gültig für } L: J = \frac{\tau' - \tau}{\mu - \mu'} E \cdot J_1, \text{ und ebenso,}$$

$$(4) \quad \text{gültig für } R: J = \frac{\mu_1 - \mu_1'}{\tau_1' - \tau_1} E_1 \cdot J_1,$$

wenn hierin E_1 das nun beobachtete neue Verhältniss r^2/r_1^2 ist. Durch Multiplication und unter der Voraussetzung $\mu = \mu_1$; $\tau = \tau_1$; $\mu' = \mu_1'$; $\tau' = \tau_1'$ würde hieraus die gewöhnliche Formel:

$$(5) \quad J = \sqrt{EE_1} J_1$$

folgen. Anderenfalls hebt sich der erste Quotient nicht fort.

Fügt man jedoch in dem letzteren Falle, nämlich der ungleichen Beschaffenheit beider Seiten des Schirmes, noch zwei weitere Einstellungen hinzu, welche man durch Umdrehung des Schirmes innerhalb des Photometergehäuses erhält, eventuell durch Beobachtung von der Rückseite der Photometerbank nach umgesetztem Gleitklotz, und bezeichnet man die nun abgelesenen Verhältnisse r^2/r_1^2 mit E_2 und E_3 , so erhält man leicht:

$$(6) \quad J = \sqrt[4]{E \cdot E_1 \cdot E_2 \cdot E_3} \cdot J_1,$$

d. h. unter Verdoppelung der Beobachtungen L und R und Vertauschung der Schirmseiten erhält man durch vorstehende Formel (6) eine von der Beschaffenheit der Schirmseiten unabhängige Beziehung zwischen der zu messenden Lichtquelle J und der etwa als Einheit betrachteten Lichtquelle J_1 .

Zu einem ähnlichen Resultate gelangt man bei Benutzung

der dritten Messungsmethode, bei welcher die Mittelstellung M beobachtet wird. Man stellt hier auf gleiche Helligkeits-contrasten ein, d. h. man macht die Verhältnisse H'/H und H_1'/H_1 einander gleich. Es könnte vielleicht in Frage kommen, ob nicht vielmehr auf gleiche Differenzen $H' - H$ und $H_1' - H_1$ eingestellt werden müsse, um den Eindruck gleicher Contraste zu erhalten. Diese Frage ist indessen mit Rücksicht auf das E. H. Weber'sche psychophysische Grundgesetz zu verneinen, nach welchem die Empfindung des Unterschiedes zweier Reize dem Verhältnisse der letzteren und nicht deren Differenz proportional verläuft.

Man erhält zunächst aus den Gleichungen (2), indem man wieder das für die Einstellung M beobachtete Verhältniss r^2/r_1^2 mit E bezeichnet:

$$(7) \quad \frac{H'}{H} = \frac{J_{\mu'} + J_1 r' E}{J_{\mu} + J_1 r E} \quad \text{und:}$$

$$(8) \quad \frac{H_1'}{H_1} = \frac{J_1 \mu_1' E + J_1 r_1'}{J_1 \mu_1 E + J_1 r_1} \quad .^1)$$

Setzt man nun $H'/H = H_1'/H_1$, so ergibt sich für J die quadratische Gleichung:

$$(9) \quad J^2 p_1 + J J_1 E (p_3 - p_4) + J_1^2 E^2 p_2 = 0,$$

worin zur Abkürzung:

$$p_1 = \mu' r_1 - \mu r_1', \quad p_2 = \mu_1 r_1' - \mu_1' r_1, \\ p_3 = r_1 r' + \mu_1 \mu', \quad p_4 = r_1 r_1' + \mu \mu_1'$$

gesetzt ist. Löst man nach J auf, so verschwindet der mit

1) Nebenbei bemerkt, ergibt sich aus diesen Gleichungen die Bedingung dafür, wann ein Schirm positiv oder negativ ist. Setzt man zu diesem Zwecke $J = J_1$ und nimmt beide Schirmseiten von gleicher Beschaffenheit, so wird $E=1$, und es folgt, dass für $H' > H$, also für positive Schirme $\mu' + r' > \mu + r$ oder $r' - r > \mu - \mu'$ sein muss. Umgekehrt muss für negative Schirme $\mu' + r' < \mu + r$ oder $r' - r < \mu - \mu'$ sein. Hieraus ergibt sich weiter die auf den ersten Blick überraschende Consequenz, dass bei den gewöhnlich benutzten negativen Schirmen, welche aus Papier mit Fett- oder Paraffinfleck bestehen, die Absorption im Flecke eine grössere ist, als im nicht gefetteten Papiere. Die Tränkung des Papieres mit Fett bewirkt also zwar eine grössere Transparenz, vermindert aber in noch höherem Grade die Albedo. Mit Berücksichtigung der Gleichungen (3) und (4) folgt hieraus weiter, dass für positive Schirme die Reihenfolge der 3 Einstellungspunkte LMR und für negative Schirme RML ist.

$J_1 E$ zu multiplicirende Wurzel Ausdruck nur unter der Voraussetzung, dass beide Seiten des Schirmes gleich beschaffen sind. In diesem Falle wird nämlich $p_3 = p_4$; $p_1 = -p_2$, und dadurch erhält man die gewöhnlich gebrauchte Formel:

$$(10) \quad J = J_1 \cdot E.$$

Im allgemeineren Falle ungleicher Schirmseiten kann man die Grössen $\mu, \tau \dots$ fortschaffen, wenn man noch eine zweite Einstellung M mit umgekehrter Schirmlage macht. In der Formel (9) vertauschen dann p_1 und p_2 Platz und Vorzeichen und p_3 und p_4 ihren Platz. Das beobachtete Verhältniss r^2/r_1^2 sei E_1 . Man hat dann, wenn noch die ganze jetzt unveränderte Gl. (9) mit -1 multiplicirt wird:

$$(9_a) \quad J^2 p_2 + J J_1 E_1 (p_3 - p_4) + J_1^2 E_1^2 p_1 = 0.$$

Aus (9) und (9_a) folgt leicht:

$$(11) \quad J = \sqrt{E \cdot E_1} \cdot J_1,$$

d. h. unter Verdoppelung der Beobachtung M bei Vertauschung der Schirmseiten erhält man durch vorstehende Formel (11) eine von der Beschaffenheit der Schirmseiten unabhängige Beziehung zwischen der zu messenden Lichtquelle J und der etwa als Einheit betrachteten Lichtquelle J_1 .

Die Empfindlichkeitscoefficienten.

Wie aus der Betrachtung der Formeln (5), (6), (10), (11) hervorgeht, hängt der Fehler des Messungsergebnisses ΔJ in einfacher Weise ab von dem bei Ermittlung der Grössen E begangenen Fehler ΔE .

Es ist nämlich im Falle der Formel (10), also bei einer einzigen Ablesung M :

$$(12) \quad \frac{\Delta J}{J} = \frac{\Delta E}{E}.$$

Ferner im Falle der Formel (5), wenn man die bei E und E_1 begangenen Fehler einander gleich setzt:

$$(13) \quad \frac{\Delta J}{J} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \frac{\Delta E}{E},$$

ebenso im Falle der Formel (11):

$$(14) \quad \frac{\Delta J}{J} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \frac{\Delta E}{E},$$

und endlich im Falle der Formel (6):

$$(15) \quad \frac{\Delta J}{J} = \frac{1}{4} \sqrt{4} \frac{\Delta E}{E}.$$

In allen Fällen kommt es mithin darauf an, den procentischen Fehler einer Beobachtung E zu ermitteln, um hieraus denjenigen von J aus einer der Gleichungen (12) bis (15) zu berechnen.

Je nachdem sich eine Einzelbeobachtung E auf einen der Einstellungspunkte L und R oder auf den Einstellungspunkt M bezieht, sind die den Werth $\Delta E/E$ beeinflussenden Grössen verschieden. Dieselben bestehen einerseits aus einem rein physikalischen von den Grössen $\mu, \tau \dots$ abhängigen Coefficienten, also einem dem gerade benutzten Schirme eigenthümlichen Empfindlichkeitscoefficienten, andererseits aus einer von der individuellen Beschaffenheit des beobachtenden Auges abhängigen Grösse, welche der Unterschiedsschwelle entweder für zwei gleich hell zu machende benachbarte Flächenstücke oder für zwei einander gleich zu machende Helligkeitscontraste entspricht, je nachdem eine Einstellung L , R oder eine solche M gemacht wird. Diese Unterschiedsschwellenwerthe seien im ersten Falle bezeichnet mit $\Delta(H'/H)$, resp. $\Delta(H'_1/H_1)$ und im zweiten Falle mit $\Delta((H'/H)/(H'_1/H_1))$, oder wenn man $H'/H = q$ setzt und $(H'/H)/(H'_1/H_1) = Q$, mit Δq , Δq_1 , ΔQ .

Mittelst der Gleichungen (7) und (8) lässt sich $\Delta E/E$ in seiner Beziehung zu Δq und ΔQ angeben. Zu diesem Zwecke kann man in (7) und (8) $J_1 = 1$ setzen und die rechten Seiten der beiden Gleichungen bezeichnen als $\varphi(E)$ und $\varphi_1(E)$. Dann ist:

$$q = \varphi(E), \quad q_1 = \varphi_1(E).$$

Differentiirt man diese Gleichungen und bildet den für $q = 1$, resp. für $q_1 = 1$, d. h. also für die Punkte L und R geltenden Specialwerth von $\partial \varphi(E)/\partial E$, resp. $\partial \varphi_1(E)/\partial E$, so erhält man:

$$\Delta q = E \left(\frac{\partial \varphi(E)}{\partial E} \right)_{q=1} \cdot \frac{\Delta E}{E}, \quad \text{oder:}$$

$$(16) \quad \text{gültig für } L: \quad \frac{\Delta E}{E} = F \cdot \Delta q,$$

wenn $1/F = E(\partial \varphi(E)/\partial E)_{q=1}$ gesetzt wird. Die Ausführung der Differentiation von (7) ergibt unter Berücksichtigung von Gleichung (3):

$$(17) \quad F = \frac{\mu}{\mu - \mu_1} + \frac{\tau}{\tau - \tau_1}.$$

Ebenso wird:

$$(18) \quad \text{gültig für } R: \quad \frac{\Delta E}{E} = F_1 \Delta q_1,$$

worin F_1 durch Differentiation von Gleichung (8) und unter Berücksichtigung von Gleichung (4) erhalten wird zu:

$$(19) \quad F_1 = - \left\{ \frac{\mu_1}{\mu_1 - \mu_1} + \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_1} \right\}.$$

Das negative Vorzeichen in letzter Gleichung erklärt sich daraus, dass sich für die Einstellung R die Werthe H in umgekehrtem Sinne ändern als für die Einstellung L .

Wir gelangen daher bezüglich der beiden Einstellungspunkte L und R zu folgendem Resultate:

Der zu erwartende procentische Fehler $\Delta E/E$ ist 1) proportional der dem Beobachter eigenthümlichen Grösse der Unterschiedsschwelle $\Delta(H'/H)$, 2) proportional dem durch (17) und (19) näher angegebenen Factor F , resp. F_1 , welcher lediglich abhängt von der physikalischen Beschaffenheit des Schirmes, und dessen reciproker Werth deswegen als der für die Einstellungspunkte L und R gültige Empfindlichkeitscoefficient des Schirmes bezeichnet werden möge.

Der günstigste, also kleinste Werth von F kann, wie aus (17) und (19) unmittelbar ersichtlich, nicht kleiner als 1 werden, steigt vielmehr, wie spätere Zahlenbeispiele zeigen werden, in der Regel auf das Doppelte bis Vierfache jenes Minimalwerthes.

Zu einem ähnlichen Resultate gelangt man bezüglich der Mitteleinstellung M . Hierfür ist mit Beibehaltung der vorigen Abkürzungen:

$$Q = \frac{q(E)}{\varphi_1(E)}.$$

Differentiirt man diese Gleichung und bildet den Specialwerth $\partial/\partial E (q(E)/\varphi_1(E))$ für $Q = 1$, so erhält man:

$$\Delta Q = E \cdot \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{q(E)}{q_1(E)} \right)_{q=1} \cdot \frac{\Delta E}{E},$$

$$(20) \text{ oder gültig für } M: \frac{\Delta E}{E} = f \cdot \Delta Q,$$

$$\text{wenn: } \frac{1}{f} = E \cdot \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{q(E)}{q_1(E)} \right)_{q=1} \text{ gesetzt wird.}$$

Die Berechnung des hier angedeuteten Differentialquotienten, welche mittelst der Gleichungen (7) und (8), sowie unter Benutzung der für die Einstellung M geltenden Gl. (9) auszuführen ist, ergibt einen aus den Grössen $\mu \tau \dots$ in umständlicher Weise gebildeten Werth. Zur Abkürzung werde gesetzt $J = P \cdot E$, worin P den aus Gl. (9) folgenden Wurzelwerth bedeute. Es sei ferner gesetzt:

$$P_1 = P\mu' + \tau', \quad P_2 = P\mu + \tau, \quad P_3 = P\tau_1' + \mu_1', \quad P_4 = P\tau_1 + \mu_1.$$

Man erhält dann:

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{q(E)}{q_1(E)} \right)_{q=1} = \frac{1}{E} \frac{P_1\mu_1 + P_4\tau' - P_2\mu_1' - P_3\tau_1}{P_2P_3}, \text{ also:}$$

$$(21) \quad f = \frac{P_2 \cdot P_3}{P_1\mu_1 + P_4\tau' - P_2\mu_1' - P_3\tau_1}.$$

Dieser etwas mühselig zu bildende Ausdruck wird wesentlich vereinfacht, wenn man beide Schirmseiten von gleicher Beschaffenheit annimmt. Die hieraus entstehende kleine Unrichtigkeit kann rücksichtlich des Empfindlichkeitscoëfficienten als verschwindend betrachtet werden, was übrigens durch numerische Ausrechnung in einem speciellen Falle besonders bestätigt wurde. Durch diese vereinfachende Annahme wird $P = 1$; $\mu = \mu_1$; $\tau = \tau_1$ etc. und nach einigen Reductionen:

$$(21_a) \quad f = \frac{1}{\frac{\mu - \tau}{\mu + \tau} + \frac{\tau' - \mu'}{\tau' + \mu'}}.$$

Die Gleichungen (20) und (21_a) geben also das Resultat bezüglich einer Einstellung M :

Der zu erwartende procentische Fehler $\Delta E/E$ ist 1) proportional der dem Beobachter eigenthümlichen Grösse der Unterschiedsschwelle $\Delta((H'/H)/(H_1'/H_1))$, 2) proportional dem durch (21) resp. (21_a) näher angegebenen Factor f , welcher

lediglich abhängt von der physikalischen Beschaffenheit des Schirmes, und dessen reciproker Werth deswegen als der für den Einstellungspunkt M gültige Empfindlichkeitscoefficient bezeichnet werden möge.

Der günstigste, also kleinste Werth von f kann, wie aus (21_a) hervorgeht, nicht kleiner als $\frac{1}{2}$ werden. Derselbe steigt in der Regel auf das Doppelte bis Vierfache jenes Minimalwerthes, wie aus den weiter unten angegebenen Zahlenbeispielen hervorgehen wird.

Für die zweckmässigste Herstellung der Schirme ergibt sich aus (16) und (20) die Vorschrift, die Coefficienten F und f möglichst klein zu machen. Zufolge der Gleichungen (17) und (21_a) wird dies sowohl für die Einstellungen L und R , als auch für die Einstellung M dadurch erreicht, dass μ' und τ möglichst klein, μ und τ' möglichst gross gewählt werden. Der beste Schirm wird demnach aus einem möglichst matten, weissen undurchsichtigen Carton bestehen, während gleichzeitig der Fleck möglichst transparent und von geringster für die Beobachtungsrichtung in Betracht kommender Albedo gewählt wird.

Hierbei ist freilich vorausgesetzt, dass die Grösse des Unterschiedsschwellenwerthes Δq , resp. ΔQ eine für jeden Beobachter unveränderliche gegebene sei. Dies trifft thatsächlich insofern nicht ganz zu, als beide Grössen Δq und ΔQ davon beeinflusst zu werden scheinen, mit welcher Schärfe die Grenze zwischen Fleck und Schirm hervortritt. Bei vollkommener Schärfe tritt ein völliges Verschwinden des Fleckes ein, und der Werth von Δq wird hier ein möglichst kleiner. Sobald jedoch das Grenzgebiet zwischen Fleck und Schirm die geringsten Inhomogenitäten aufweist, wird die Einstellung erschwert. Aehnliches gilt für die Einstellung M . Es ist mithin erklärlich, dass die durch passende Wahl der Grössen $u\tau$... erreichten Vortheile theilweise wieder verschwinden, wenn es nicht gleichzeitig technisch erreicht wird, jene Grenzlinien in aller Schärfe herzustellen. Bei ungleicher Dicke des Schirmes und des Fleckes wird es nicht gerade leicht sein, diese letztere Bedingung zu erfüllen, während wieder

bei gleichmässiger Dicke, also z. B. bei einem eigentlichen Fett- oder Paraffinflecke die vorhin genannten günstigsten Verhältnisse für $\mu r \dots$ schwer zu erzielen sind.

Um den Empfindlichkeitsgrad eines Bunsen'schen Photometers mit demjenigen anderer Photometer zu vergleichen, muss man für die letzteren die unseren Gleichungen (16) und (20) entsprechenden Relationen aufsuchen. Man findet beispielsweise für das Wild'sche Polarisationsphotometer (abgesehen von derjenigen Form desselben, bei welcher Interferenzstreifen beobachtet werden) das Foucault'sche oder auch das verwandte, von mir beschriebene Milchglasplattenphotometer¹⁾ leicht:

$$\frac{\Delta J}{J} = 1 \cdot \Delta q.$$

worin $\Delta J/J$ mit Rücksicht auf Gl. (12) unmittelbar an Stelle des früheren $\Delta E/E$ gesetzt werden kann. Dem in Gl. (16) auftretenden Coëfficienten F entspricht also bei diesen Photometern jener Minimumwerth 1, welchem F sich beim Bunsen'schen Photometer nur mehr oder weniger stark nähern kann. Wenn mithin F beim Bunsen'schen Photometer thatsächlich Werthe von 2 bis 3 und darüber erreicht, so würde aus diesem Grunde eine zwei- bis dreimal so geringe Empfindlichkeit zu erwarten sein. Dagegen scheint beim Bunsen'schen Photometer der Werth Δq ein kleinerer zu werden, wohl in Folge der ausserordentlich innigen Berührung und Umschliessung derjenigen beiden Flächenstücke, deren gleiche Helligkeit abgeschätzt werden soll. Hierdurch wird der durch den höheren Werth des Coëfficienten F bedingte Nachtheil jedenfalls verringert. Die auf die Miteinstellung M bezügliche Gl. (20) hat einen Coëfficienten f , dessen theoretisch denkbarer Minimumwerth auf $1/2$ heruntergeht, und der thatsächlich auch, wie ich gefunden habe, etwas unter 1 herabgedrückt werden kann. Wäre nun ΔQ , also die Unterschiedsschwelle für Helligkeitscontraste von gleicher Grösse mit Δq , so würde hierdurch die Möglichkeit einer grösseren Empfindlichkeit des Bunsen'schen Photometers im Vergleich mit den übrigen, vorhin genannten Photometern

1) Vgl. Wied. Ann. 20. p. 326. 1883.

schon mit Rücksicht auf den Coëfficienten f gegeben sein. Nach den von mir gemachten Beobachtungen, wird jedoch im allgemeinen ΔQ grösser als Δq , sodass dadurch wieder der Vortheil des kleineren f vernichtet wird.

Die psychophysischen Maassbestimmungen.

Wie aus den Gleichungen (16) und (20) hervorgeht, lassen sich die dem Beobachter eigenthümlichen Präcisionsmaasse für Abschätzung gleicher Helligkeiten und für Abschätzung gleicher Helligkeitscontraste, nämlich:

$$\Delta q = \Delta \frac{H'}{H} \quad \text{und} \quad \Delta Q = \Delta \left(\frac{H'/H}{H_1/H_1} \right)$$

berechnen, sobald eine experimentelle Bestimmung des procentischen Beobachtungsfehlers $\Delta E/E$ und eine directe experimentelle Bestimmung der Empfindlichkeitscoëfficienten F und f gemacht werden kann.

Der Beobachtungsfehler kann nach der Methode des mittleren Fehlers durch zahlreiche Einstellungen des Bunsen'schen Photometers in den drei Stellungen LRM ohne weiteres, wenngleich nicht ohne Berücksichtigung eines später zu besprechenden Uebelstandes vorgenommen werden.

Zur Bestimmung der Coëfficienten F und f ist ein zweites Photometer erforderlich. Ich habe dazu das von mir beschriebene Milchglasplattenphotometer benutzt. Mit Hülfe dieses Apparates ist es sehr leicht, die Verhältnisszahlen der Grössen $\mu\tau\dots$ zu bestimmen, und diese genügen, wie aus (17) und (21a) hervorgeht, zur Berechnung von F und f . Diese Versuche sind natürlich so anzuordnen, dass genau diejenigen speciellen Werthe von $\mu\tau\dots$ gemessen werden, welche auch für die Sehrichtung des am Bunsen'schen Photometer Beobachtenden und mithin für die obigen Entwicklungen in Betracht kommen. Es wird diese Bedingung dadurch erfüllt, dass in eben dieselbe Symmetrielinie, in welcher sich das Auge des am Bunsen'schen Photometer Beobachtenden befindet, der drehbare Tubus des Milchglasplattenphotometers gestellt und abwechselnd auf Fleck oder Schirm gerichtet wird. Durch zeitweise Ausschliessung des von rechts oder links auf den Schirm fallenden Lichtes findet

man leicht die Verhältnisse μ/μ' , τ'/τ , μ_1/μ_1' , τ_1'/τ_1 , τ'/μ , τ_1'/μ_1 , welche zur Berechnung von $f=F$ bereits ausreichen.

Die Beobachtungen mit dem Bunsen'schen Photometer ermöglichen also eine sehr bequeme Bestimmung zweier psychophysischen Grössen, nämlich der Unterschiedsschwelle für zwei Helligkeiten und der Unterschiedsschwelle für zwei Helligkeitscontraste, sowie auch die Bestimmung des Verhältnisses beider Grössen $\Delta Q/\Delta q$.

Die Resultate einiger Versuchsreihen.

Im Anschlusse an das Vorausgegangene erlaube ich mir, die Resultate einiger Versuche anzuführen, welche ich gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Michalke kürzlich angestellt habe. Es handelte sich bei diesen Versuchen darum, 1) über die Grösse desjenigen Fehlers Aufschluss zu erhalten, den man begeht durch Nichtberücksichtigung ungleicher Beschaffenheit beider Schirmseiten, 2) die Empfindlichkeitscoëfficienten einiger Schirmsorten zu bestimmen und 3) die im letzten Abschnitt erwähnte psychophysische Maassbestimmung zu versuchen.

Die Versuche wurden auf einer optischen Bank gemacht, welche ich bereits früher hatte anfertigen lassen, und welche eine sehr genaue Abmessung der Entfernungen, allenfalls bis auf $\frac{1}{10}$ mm zuliess. Die Länge der Bank wurde auf 2 m reducirt, und in diesem Abstände wurden zwei offene miteinander zu vergleichende Gasflammen aufgestellt, welche aus demselben Gasrohre gespeist und ausserdem durch einen Suckow'schen Druckregulator constant erhalten wurden. Durch Ablothung wurden die Flammen genau über die Endpunkte der in einer Versenkung der Bank liegenden Meterstäbe eingestellt. Die Flammen erhielten durch passende Regulirung des Hahnes möglichst der Kreisfläche sich nähernde Form. Auf einem durch Rollen leicht verschiebbar gemachten Gleitstück befand sich das von Hrn. Ad. Krüss bezogene Photometergehäuse. Aus demselben liess sich der Schirm herausnehmen und durch andere ersetzen. Die Beobachtungen mit jedem Schirm wurden in Reihen von je 10 Einstellungen

gemacht, wobei zwischen jeder Einstellung eine stärkere Verschiebung des Gleitstückes vorgenommen wurde. Ich begann mit 10 Einstellungen L , machte dann 10 Einstellungen M und endlich 10 Einstellungen R , während Hr. Dr. Michalke die Ablesungen auf dem Maassstabe und die Notirungen von der Rückseite der Bank aus machte. Sodann wurde durch Umdrehung des Photometergehäuses um genau 180° die Schirmseite vertauscht, und nun wurden drei entsprechende Serien von Einstellungen durch Dr. Michalke gemacht, während ich die Ablesungen und Notirungen besorgte. Die Zeitdauer der Einstellung wurde möglichst gleichmässig inne gehalten, und zwar so, dass circa 18 Minuten zu 30 Einstellungen verwandt wurden. Nach Beendigung dieser Beobachtungen wurden die Verhältnisse μ/μ' , τ'/τ , μ/τ' . . . bestimmt. Zu diesem Zwecke war in den drehbaren Tubus des Milchglasplattenphotometers, und zwar möglichst nahe dem Reflexionsprisma, ein kreisförmiges Diaphragma eingesetzt, dessen Durchmesser etwas kleiner als die Hälfte des Fettflecks war, und dessen Oeffnung durch die verticale Kante des Reflexionsprismas halbirt wurde. Nach Entfernung aller Gläser aus dem drehbaren Tubus konnte man denselben alsdann so stellen, dass die linke Hälfte des Gesichtsfeldes entweder auf den Fleck oder den Schirm gerichtet war, während durch Verschiebung der im festen Tubus des Photometers befindlichen Milchglasplatte beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell gemacht wurden. Die Ablesung ergab dann sofort ein relatives Maass der Helligkeiten von Fleck und Schirm und somit auch das Verhältniss beider. Das Milchglasplattenphotometer war unmittelbar an das Bunsen'sche Photometer rechtwinklig zur optischen Bank herangeschoben, und durch passende tief-schwarze Schirme war der Zutritt seitlichen Lichtes ausgeschlossen.

Es war nur noch nöthig, den Schirm des Bunsen'schen Photometers derart zu beleuchten, dass die Helligkeiten von Schirm und Fleck entweder nur von reflectirtem oder von transparentem Lichte herrührten. Dies liess sich zur Bestimmung der beiden Verhältnisse μ/μ' und τ'/τ einfach dadurch

erreichen, dass der Zutritt des Lichtes zum Schirm des Bunsen'schen Photometers auf einer Seite durch eine vorgesetzte Kapsel versperrt wurde. Zur Bestimmung von μ/τ' wurde mittelst der vorausgegangenen Beobachtungen der Einstellungspunkte M diejenige Stelle der Bank aufgesucht, an welcher von beiden Gasflammen gleiche Lichtmengen auf den Schirm fielen. Nun wurde abwechselnd der Lichtzutritt zum Schirm von rechts und von links gesperrt, sodass bei Einstellung auf den Fleck nur das von rechts kommende transparente Licht beobachtet wurde und bei Einstellung auf den Schirm nur das von links kommende reflectirte. Aus mehreren derartig auf der linken Seite des Bunsen'schen Photometers abwechselnd gemachten Beobachtungen ergab sich dann μ/τ' und ebenso durch Beobachtung auf der rechten Seite das Verhältniss μ_1/τ_1' .

Auf solche Weise wurden acht verschiedene Schirmarten untersucht, nämlich:

Nr. 1. Schirm nach Töpler'schem Muster aus einem mit kreisförmigem Ausschnitte versehenen Stück weissen Schreibpapiere, auf welches von beiden Seiten je ein Stück Pauspapier gelegt wurde. Diese drei Blätter wurden in durchaus glattem Zustande zusammen in die Fassung des Photometergehäuses ohne gegenseitige Verklebung hineingeschoben.

Nr. 2. Der Schirm bestand aus zwei dünnen, rein weissen Cartons mit zwei genau gleichen kreisförmigen Ausschnitten, welche aufeinander gelegt wurden. Zwischen die Cartons wurde ein Stück Pauspapier gelegt.

Nr. 3. Schirm von Ad. Krüss zusammen mit dem Photometergehäuse vor 2 Jahren bezogen. Derselbe bestand aus matt weissem, dünnem Schreibpapier mit kreisrundem Paraffinfleck. Die beiden Seiten des Fleckes hatten etwas verschiedenen Glanz.

Nr. 4. Desgleichen ein mir im Anfang dieses Jahres freundlichst von Hrn. Dr. H. Krüss gesandter Schirm aus mattem, ganz schwach graublauem Papier mit Paraffinfleck bestehend.

Nr. 5. Ein absichtlich auf beiden Seiten ungleich gemachter Schirm, bestehend aus einem Stück weissen Carton

mit kreisförmigem Ausschnitt und einem einseitig darauf geklebten, nicht ausgeschnittenen Stück Pauspapier, welches auf der Aussenseite durch Einreiben mit Graphit schwach grau gefärbt war.

Nr. 6. Ein Schirm, dessen beide Seiten möglichst gleich gemacht wurden. Derselbe bestand aus zwei mit den gleichen Papierseiten nach aussen zusammengeklebten Stücken weissen Schreibpapieres mit kreisförmigem, nach dem Zusammenkleben gemachtem Ausschnitt. Auf beiden Seiten wurde je ein Stück Pauspapier, und zwar auch mit derselben Papierseite nach aussen geklebt und durch Pressung tadellos glatt und eben gemacht.

Nr. 7. Schirm aus zwei mit kreisförmigem Ausschnitt versehenen Stücken weissen Schreibpapieres, dazwischen Pauspapier. Alle drei Blätter waren miteinander verklebt und gut gepresst, und die Ränder der Ausschnitte wurden auf das Genaueste zur Deckung gebracht.

Nr. 8. Dieser Schirm war sammt dem dazu gehörigen Gehäuse durch Vermittelung des Hrn. Collegen Gscheidlen von dem hiesigen städtischen Gesundheitsamte entliehen. Der Schirm bestand hier aus geöltem Papier, und die sonst als Fleck auftretende Partie bestand aus einem horizontalen, durch weisse Farbe auf beiden Seiten hergestellten Streifen, welcher quer über den ganzen Schirm verlief. Bei diesem Schirme werden im Folgenden die gestrichenen Coëfficienten μ' τ' entsprechend der Festsetzung auf p. 678 oben auf den Schirm und μ τ auf den Streifen bezogen werden.

In der folgenden Tabelle möge beispielsweise ein Satz von 10 Beobachtungen wiedergegeben werden. Die Columnne 1 enthält die zehn directen Ablesungen r auf der Photometerbank, von der links stehenden Columnne an gerechnet, Columnne 2 die zugehörigen Distanzen $200 - r$. In der dritten Columnne stehen die hieraus berechneten Werthe $\log r^2 / (200 - r)^2 = \log E$. Die vierte Columnne enthält die Fehler $\Delta \log E$. Aus den Werthen dieser Columnne ist der mittlere Fehler nach der Formel $\Delta_m = \sqrt{\Delta^2 / (n - 1)}$ berechnet, wo n die Zahl der Beobachtungen, also hier = 10 ist. Aus dem mittleren Fehler $\Delta \log E$ ergibt sich dann der in den

früheren Formeln auftretende Werth $\Delta E/E$ durch Division mit dem Modul der Briggischen Logarithmen, und durch Multiplication mit 100 derselbe Werth in Procenten der gemessenen Grösse.

Tabelle 1.

4. Febr. 1887. Schirm Nr. 1.

Einstellungspunkt <i>M</i> .			
<i>r</i>	200 - <i>r</i>	$\log E (-10)$	$\Delta \log E$
93,4	106,6	9,8852	+0,004
93,4	106,6	9,8852	+0,004
94,0	106,0	9,8957	+0,015
93,4	106,6	9,8852	+0,004
93,0	107,0	9,8782	-0,003
92,6	107,4	9,8713	-0,010
93,4	106,6	9,8852	+0,004
92,4	107,6	9,8678	-0,013
92,5	107,5	9,8695	-0,011
93,5	106,5	9,8860	+0,006
Mittel 93,2		9,8810	
$\Delta_m \log E = 0,0090$			
$\Delta E/E = 2,1 \text{ Proc.}$			

Für die ferneren Berechnungen kommen aus solchem Satze nur die beiden fettgedruckten Zahlen in Betracht. Zunächst mögen in folgender Tab. 2 alle auf die nämliche Weise erhaltenen Mittelwerthe *r* zusammengestellt sein. Dieselben befinden sich unter den Ueberschriften *L*, *M*, *R*, bezogen auf die drei charakteristischen Einstellungspunkte. Die Ueberschriften Vorderseite und Rückseite geben die Stellung des Beobachters an. Sämmtliche Beobachtungen an der Vorderseite sind von mir gemacht, mit Ausnahme der Beobachtung am Schirm Nr. 7, welche von Hrn. Collegen F. Auerbach ausgeführt wurde. Auf der Rückseite beobachtete nach erfolgter Umdrehung des Photometergehäuses Hr. Dr. Michalke. Aus je einem Werthe *M* und je zwei zusammengehörigen Werthen *L* und *R* wurde nach den gebräuchlichen Formeln, resp. (10) und (5) das Intensitätsverhältniss der beiden Gasflammen berechnet. Diese Werthe sind in den vier nächsten Columnen zusammengetragen. Endlich enthalten die beiden letzten Columnen die nach den richtigeren Formeln (11), resp. (6) berechneten Intensitäten.

Tabelle 2.

Datum	Schirm	<i>L</i>		<i>M</i>		<i>R</i>		berechnet <i>J</i>				ber. <i>J</i>	
		Vor- ders.	Rück- seite	Vor- ders.	Rück- seite	Vor- ders.	Rück- seite	nach Gl. (10)	nach Gl. (5)	nach Gl. (10)	nach Gl. (5)	Gl. (11)	Gl. (6)
4. Febr.	1	87,9	87,2	93,2	92,6	97,0	95,5	0,760	0,743	0,754	0,706	0,751	0,731
2. "	2	102,2	102,0	98,5	94,4	94,5	89,7	0,941	0,789	0,936	0,858	0,866	0,890
3. "	3	108,6	106,0	93,8	88,2	78,5	75,9	0,774	0,649	0,766	0,689	0,709	0,72
7. "	4	99,5	101,9	90,4	92,9	83,8	84,8	0,681	0,783	0,717	0,764	0,730	0,74
14. "	4	104,7	106,2	97,3	98,6	89,7	89,8	0,897	0,946	0,894	0,922	0,921	0,90
14. "	4	105,9	107,4	98,0	101,3	89,2	92,9	0,923	1,012	0,905	1,003	0,951	0,96
10. "	5	115,7	72,7	112,6	74,6	114,4	74,0	1,662	0,353	1,835	0,334	0,766	0,78
21. "	6	89,8	89,0	99,4	102,6	110,5	111,9	0,975	1,107	1,003	1,020	1,040	1,01
21. "	7	110,8	111,3	103,3	104,0	94,7	95,2	1,140	1,171	1,118	1,140	1,155	1,12
4. März	8	104,7	106,0	99,5	102,3	95,5	97,3	0,981	1,096	1,006	1,070	1,037	1,03

NB. Der in Col. 5 fettgedruckte erste Werth **93,2** ist der in Tab. 1 gewonnene.

Zu dieser Tabelle ist zunächst zu bemerken, dass die für die verschiedenen Schirme und an verschiedenen Tagen erhaltenen Intensitäten untereinander abweichen. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Speisung der beiden Gasflammen durch verzweigte Gummischläuche erfolgte, deren relative Länge mehrmals geändert wurde. Ausserdem war auch die Oeffnung des gemeinsamen Hahnes von Tag zu Tag eine variable, was gleichfalls Aenderungen der relativen Helligkeit verursachte.

Man erkennt nun sofort, dass die nach den gebräuchlichen Formeln Gl. (10) und Gl. (5) berechneten Werthe sehr stark untereinander abweichen, während die nach Gl. (11) und (6) berechneten Werthe nur kleine Abweichungen besitzen. Diese letzteren erklären sich zum Theil noch dadurch, dass für ihre Berechnung die Einstellungen zweier Beobachter combinirt wurden, was namentlich wegen der Mitteleinstellung *M* kleine persönliche Differenzen mit sich bringt. Am auffallendsten ist der Unterschied der verschiedenen Berechnungsweisen natürlich beim Schirm Nr. 5, dem absichtlich

mit ungleichen Seiten hergestellten. Hier differiren die nach den gebräuchlichen Formeln berechneten Werthe um das Fünffache, besitzen also Fehler von 200—300 Proc., während die nach Gl. (11) und (6) berechneten Werthe nur noch um weniger als 3 Proc. voneinander abweichen.

Die folgende Tab. 3 enthält die mittelst des Milchglasplattenphotometers gefundenen Verhältnisszahlen der Grössen $\mu \tau$ Die einzelnen Zahlen wurden aus 6—9 abwechselnd auf Schirm und Fleck gemachten Einstellungen berechnet. Zur Berechnung des Coëfficienten f nach der Formel Gl. (21_a) wurden die Mittelwerthe aus den Beobachtungen auf der rechten und linken Schirmseite gebildet, wie des Näheren aus den Ueberschriften ersichtlich ist.

Tabelle 3.

Schirm	$a = \mu' \mu'$	$b = r' / r$	$c = \mu / r$	$d = r' / \mu'$	$c/b = \mu / r'$	$a_1 = \mu_1 / \mu'_1$	$b_1 = r'_1 / r_1$	$c_1 = \mu_1 / r_1$	$d_1 = r'_1 / \mu'_1$	$c_1/b_1 = \mu_1 / r'_1$
1	1,71	3,48	(4,81)	(1,24)	1,38	1,57	3,58	(4,84)	(1,17)	1,35
2	4,54	>25	—	(2,33)	1,95	4,01	>25	—	—	1,61
3	1,94	1,71	(2,74)	(1,21)	1,60	1,83	1,86	(2,76)	1,23	(1,48)
4	1,93	3,51	(6,18)	1,10	—	1,84	3,31	(5,42)	1,13	—
5	3,23	9,83	26,34	1,21	—	1,39	8,16	8,55	1,33	—
6	1,75	10,76	(12,38)	1,52	—	1,66	10,97	(11,87)	1,53	—
7	3,76	6,47	(13,26)	1,83	—	3,26	6,01	(11,99)	1,77	—
8	1,38	2,66	4,94	0,74	—	1,43	2,72	5,36	0,72	—

Schirm	berechnete Mittelwerthe				ber. nach Gleichung			
	a	b	c	d	(17) F	(19) F_1	(21 _a) f	$r' - r$ $\mu - \mu'$
1	1,64	3,53	4,82	1,20	2,81	3,14	1,34	1,24
2	4,32	—	—	—	1,28	1,33	0,71	0,65
3	1,88	1,78	2,75	1,22	3,47	3,66	1,77	0,54
4	1,89	3,41	5,80	1,11	2,47	2,62	1,32	0,84
5	—	—	—	—	—	—	—	—
6	1,70	10,86	12,12	1,52	2,44	2,62	0,95	1,84
7	3,51	6,24	12,17	1,80	1,54	1,62	0,87	0,56
8	1,41	2,69	5,15	0,73	4,22	3,90	1,92	1,20

Die eingeklammerten Zahlen sind berechnet.

Die letzte Columnne in dieser Tabelle bezieht sich auf die Anmerkung p. 681. Diese Werthe charakterisiren den Schirm, insofern er ein positiver oder negativer ist. Im

ersteren Falle sind die Werthe $(\tau' - \tau)/(\mu - \mu') > 1$ im zweiten Falle < 1 .

Man erkennt ferner die sehr grossen Verschiedenheiten, welche bei verschiedener Constructionsweise für die Grössen μ/μ' etc., sowie auch für die Empfindlichkeitscoëfficienten resultiren. Die letzteren sind den Werthen f und F reciprok, und es sind daher die Schirme mit kleinstem f oder F die besten.

Die Tab. 4 (p. 697) gibt eine Zusammenstellung der für die einzelnen Beobachtungsreihen gefundenen mittleren Fehler $\Delta E/E$, sowie der in Tab. 3 bereits aufgeführten Coëfficienten FF_1f und aus beiden Werthen berechnet nach Formel Gl. (16), (18) und (20) die Werthe der Unterschiedsschwellen Δq und ΔQ . Endlich sind aus den für die Einstellungspunkte L und R gesondert berechneten Werthen Δq und Δq_1 Mittelwerthe Δq und hieraus die Verhältnisse $\Delta Q/\Delta q$ berechnet.

Aus der Tabelle 4 müsste sich nun zunächst eine Relation zwischen den Empfindlichkeitscoëfficienten der einzelnen Schirme und den beobachteten mittleren Fehlern ergeben. Es müssten nämlich die Schirme mit kleinstem f , resp. F (also mit grösstem Empfindlichkeitscoëfficienten) die kleinsten mittleren Fehler aufweisen. Diese Beziehung ist indessen durch die Concurrenz mehrerer in unregelmässiger Weise einwirkender und der theoretischen Erörterung sich entziehender Umstände so sehr getrübt worden, dass sogar derjenige Schirm Nr. 8, welcher die ungünstigsten Coëfficienten besitzt, nur kleine mittlere Fehler gegeben hat. Man erkennt auch unmittelbar aus den Columnen Δq , Δq_1 und ΔQ , dass die hier verzeichneten Werthe, welche, abgesehen von rein individuellen und zeitlichen Schwankungen, einigermaßen constant hätten ausfallen müssen, offenbar noch durch andere als die theoretisch in Betracht gezogenen Umstände beeinflusst sein müssen.

Ein solcher Umstand ist bereits früher (p. 686) erwähnt, nämlich die Inhomogenität des Grenzgebietes zwischen Schirm und Fleck. Dies war besonders bei dem Schirm Nr. 2 der Fall. Die Einstellungen L und R und etwas auch die Einstellung M wurden dadurch erschwert. Trotzdem hat dieser

Tabelle 4.

Datum	Schirm	Beob- achter	L			R			Mittel	M			$\frac{\Delta Q}{\Delta q}$
			$\frac{\Delta E}{E}$ Proc.	F	Δq Proc.	$\frac{\Delta E}{E}$ Proc.	F ₁	Δq_1 Proc.	Δq Proc.	$\frac{\Delta E}{E}$ Proc.	f	ΔQ Proc.	
4. Februar	1	W	2,5	2,81	0,89	2,8	3,14	0,89	0,89	2,1	1,34	1,49	1,67
4. "	"	M	3,5	"	1,25	2,1	"	0,67	0,96	2,1	"	1,49	1,55
2. "	2	W	2,7	1,28	2,12	2,2	1,33	1,65	1,88	2,3	0,71	3,26	1,74
2. "	"	M	2,4	"	1,88	3,1	"	2,33	2,10	1,1	"	1,56	0,74
3. "	3	W	4,1	3,47	1,18	3,5	3,36	1,04	1,11	1,4	1,77	0,79	0,71
3. "	"	M	2,1	"	0,61	3,1	"	0,92	0,76	1,6	"	0,90	1,18
7. "	4	W	3,7	2,47	1,49	2,3	2,62	0,88	1,18	2,6	1,32	1,97	1,67
7. "	"	M	2,3	"	0,93	4,1	"	1,56	1,24	2,0	"	1,52	1,21
14. "	"	W	4,5	"	1,82	4,7	"	1,79	1,80	2,7	"	2,05	1,14
14. "	"	M	1,8	"	1,73	2,8	"	1,07	0,90	3,1	"	2,35	2,61
14. "	"	W	3,0	"	1,21	2,3	"	0,88	1,04	2,1	"	1,59	1,53
14. "	"	M	2,3	"	0,93	2,2	"	0,84	0,88	1,9	"	1,44	1,64
21. "	6	A	—	—	—	—	—	—	—	0,8	0,95	0,84	—
21. "	"	W	1,6	2,44	0,65	2,8	2,62	1,07	0,86	2,4	"	2,53	2,94
21. "	"	M	2,2	"	0,90	1,4	"	0,53	0,71	2,4	"	2,53	3,56
21. "	7	W	2,5	1,54	1,62	2,0	1,62	1,23	1,42	1,0	0,87	1,16	0,82
21. "	"	A	3,5	"	2,29	1,7	"	1,05	1,67	0,8	"	0,93	0,56
4. März	8	W	1,9	4,22	0,45	1,9	3,90	0,49	0,47	1,4	1,92	0,73	1,56
4. "	"	M	1,2	"	0,28	1,7	"	0,44	0,36	1,9	"	0,99	2,75

Der fettgedruckte Werth 2,1 ist der in Tab. 1 berechnete.

Schirm keinen grossen mittleren Fehler gegeben, und zwar deswegen nicht, weil seine Empfindlichkeitscoefficienten die günstigsten waren.

Ein zweiter Umstand könnte in der Grösse der Flecke gesucht werden. Dieselbe war jedoch bei allen Schirmen bis auf Nr. 4 und Nr. 8 die gleiche, nämlich 16 mm Durchmesser. Der Fleck auf Nr. 4 hatte 20 mm Durchmesser. Ich habe den Eindruck gewonnen, dass diese Grösse nicht so bequem für das Auge ist, als die kleinere von 16 mm, wenigstens nicht in dem von mir benutzten Photometergehäuse.

Von grösserem Belang ist jedenfalls ein dritter Umstand gewesen, welcher in derjenigen Beobachtungsmethode begründet ist, durch welche die mittleren Fehler gewonnen werden sollten. Fast alle Schirme besitzen minimale Inhomogenitäten der Helligkeit nicht blos im Grenzgebiete zwischen Fleck und Schirm, sondern auch auf den Flächen, namentlich des Fleckes. Auf solchen Stellen haftet der Blick während des Einstellens und Abschätzens beinahe unwillkürlich, und das der eigentlichen Abschätzung unterliegende Hauptkriterium gleicher Helligkeit, resp. gleicher Helligkeitscontraste wird erweitert und complicirt durch die gleichzeitigen mehr oder weniger bewusst gemachten Beobachtungen jener minimalen Flecke im Fleck. Wenngleich nun im Anfang einer Beobachtungsreihe unzweifelhaft das Hauptkriterium allein für die Einstellung entscheidend ist, so wird doch bei den folgenden Beobachtungen eine gewisse Unsicherheit, welche bei der letzten Feineinstellung jeder Beobachtung eintritt, oft dadurch entschieden werden, dass man in dem Wunsche, genau nach gleicher Methode und gleichen Kriterien einzustellen, mehr oder weniger bewusst wieder dieselben Nebenkriterien aufsucht. Im Grunde genommen würden diese letzteren, die ja auch nur aus Helligkeitsdifferenzen bestehen, wieder zu ähnlichem Messungsergebnisse führen. Allein es scheint, dass, je zahlreicher die verglichenen Flächenelemente sind, und je mehr sie an Helligkeit abgestuft sind, das Auge ein um so prägnanteres Bild der Helligkeitsverhältnisse der verglichenen Flächen gewinnt, was dann bei der schnell wiederholten Einstellung leichter wieder aufzu-

finden ist. Diese Auffassung scheint mir besonders unterstützt zu werden durch die auffallend kleinen Fehler des Schirmes Nr. 8. Der querüber verlaufende Streifen verschwand in den Einstellungen L und R niemals ganz auf seiner ganzen Länge. Man musste sich deswegen schon bei der ersten Beobachtung entscheiden, welche Stelle man bei der richtigen Einstellung verschwinden lassen wollte. Selbstverständlich behält man nun während 10 in circa 6 Minuten gemachten Einstellungen das so gewonnene Bild im Gedächtniss und bemüht sich dasselbe bei jeder neuen Einstellung möglichst genau zu reproduciren. Der einfache psychische Vorgang der blossen Abschätzung zweier gleich heller oder gleich contrastirender Flächen wird durch diese Verhältnisse jedenfalls complicirt und der so beobachtete mittlere Fehler ist nicht mehr völlig identisch mit dem in den Gleichungen (16) und (20) auftretenden Werthe $\Delta E/E$. Es wäre dies vielleicht zu vermeiden gewesen, wenn nicht 10 Einstellungen L hintereinander, dann zehn solche M etc. beobachtet wären, sondern in der Reihenfolge L, M, R und dies zehnmal wiederholt eingestellt wäre. Da sich diese Erwägungen erst nach Abschluss der Beobachtungen herausstellten, so hätte eine Ausschliessung der störenden Umstände nur durch Wiederholung aller Beobachtungen bewirkt werden können.

Die in Tab. 4 aufgeführten psychophysischen Maassbestimmungen $\Delta Q/\Delta q$ verlieren deswegen gleichfalls an Sicherheit.

Tabelle 5.

Schirm	$\Delta q \text{ ‰}$		$\Delta Q \text{ ‰}$		$\Delta Q/\Delta q$	
	W	M	W	M	W	M
1	0,89	0,96	1,49	1,49	1,67	1,55
2	1,88	2,10	3,26	1,56	1,74	0,74
3	1,11	0,76	0,79	0,90	0,71	1,18
4	1,18	1,24	1,97	1,52	1,67	1,21
"	1,80	0,90	2,05	2,35	1,14	2,61
"	1,04	0,88	1,59	1,44	1,53	1,64
6	0,86	0,71	2,53	2,53	2,94	3,56
7	1,42	—	1,16	—	0,82	—
8	0,47	0,36	0,73	0,99	1,56	2,75
	1,18	1,11	1,73	1,60	1,53	1,90
					1,71	

Wenn man indessen nach den Beobachtern getrennt die Mittel aus sämmtlichen Werthen Δq , ΔQ und $\Delta Q/\Delta q$ nimmt, so zeigt sich wenigstens zwischen den Beobachtern Weber und Michalke leidlich gute Uebereinstimmung, wie aus der vorstehenden Tab. 5 zu entnehmen ist.

Hiernach würde sich also beim Bunsen'schen Photometer die Unterschiedsempfindlichkeit für Helligkeitscontraste zu derjenigen gleicher Helligkeiten verhalten wie 1,71:1.

Die Resultate der angestellten Versuche sind sonach:

1. Bei Benutzung des Bunsen'schen Photometers muss, mit Ausnahme der auf reiner Substitution beruhenden Beobachtungsmethoden, eine Vertauschung der Schirmseiten (event. Vertauschung der verglichenen Flammen oder Umkehr des Photometergehäuses) vorgenommen werden, falls nicht beide Schirmseiten genau gleich beschaffen sind. Letzteres ist in der Regel bei den in der Praxis angewandten Schirmsorten nicht der Fall.

2. Durch directe Bestimmung der Reflexions- und Transmissionscoëfficienten des Schirmes lassen sich die Empfindlichkeitscoëfficienten des Bunsen'schen Photometers ermitteln. Die reciproken Werthe derselben übersteigen bei den in der Praxis gebräuchlichen Schirmsorten den theoretisch möglichen kleinsten Werth um das Zwei- bis Vierfache. Dieselben sind einer beträchtlichen Reduction fähig.

3. Die Beobachtung der drei Einstellungspunkte LMR nebst der empirischen Bestimmung der Empfindlichkeitscoëfficienten lässt zwar eine Auswerthung des psychophysischen Verhältnisses zwischen den Unterschiedsempfindlichkeiten von Helligkeitscontrasten und gleichen Helligkeiten zu, erfordert jedoch eine in den vorstehenden Versuchen nicht gemachte Berücksichtigung gewisser störender Nebeneinflüsse, welche sich bei schneller Aufeinanderfolge der einzelnen Beobachtungen geltend machen.

Breslau, 15. April 1887.

**X. Bestimmung der Elasticitätsconstanten
von Beryll und Bergkrystall;
von W. Voigt.**

(Aus Nr. 3 des Jahrgangs 1886 der Gött. Nachr. auszugsweise mitgetheilt
vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. IV Fig. 14—15.)

(Fortsetzung von p. 501.)

2. Beobachtungen am Bergkrystall.

Die Formen des Quarzes gehören der trapezoëdrischen Tetartoëdrie an. Für dieselben ist die Existenz einer zweiseitigen dreizähligen Symmetrieaxe charakteristisch, alle übrigen Eigenschaften folgen aus dieser. Demgemäss gewinnt das elastische Potential dieselbe Form, wie für das rhomboëdrische holoëdrische System, und sind die im Vorstehenden abgeleiteten Formeln anzuwenden. Dass die elastischen Verhältnisse des Bergkrystalles die der rhomboëdrischen Krystallform entsprechende Unsymmetrie zeigen, ist bereits durch die Beobachtungen F. Savart's¹⁾ über die Klangfiguren auf Kreisscheiben, die aus diesem Material geschnitten waren, gezeigt worden.

Für meine Beobachtungen standen mir zunächst Stäbchen zur Verfügung, welche vor Jahren von Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. H. gefertigt und mir von dem Hrn. Besteller überlassen worden waren. Diese sind im Folgenden mit Nr. 1—14 bezeichnet; von ihnen gehört:

Nr. 5—8	der Gattung	(0°) an,
Nr. 1—3	„	„ (90° A I),
Nr. 9—11	„	„ (90° A II),
Nr. 12—14	„	„ (45°).

Nr. 4 fehlt. Hierbei bezeichnet, wie oben gesagt, die Anzahl Grade den Neigungswinkel der Längsrichtung gegen die Krystallaxe, die Bezeichnung A deutet an, dass die Breitenrichtung normal zur Krystallaxe liegt, der Zusatz I oder II, ob die Längsrichtung senkrecht zu einer Symmetrieebene

1) F. Savart, Pogg. Ann. 16. p. 206. 1829.

des rhomboëdrischen Systems oder aber ihr parallel ist. Bei der letzten Gattung (45°) war nicht angegeben, in welcher Meridianebene die Längsrichtung orientirt war; die Beobachtung hat gezeigt, dass dies entsprechend der Bezeichnung (-45°) stattfand, d. h. die Längsrichtung nahe senkrecht zu einer Rhomboëderfläche $-R$ gestanden hat.

Dieses System Stäbchen genügte noch nicht zur Bestimmung aller Constanten und zur Prüfung der im Vorstehenden entwickelten Formeln. Ich habe daher durch Dr. Steeg und Reuter aus einem schönen grossen Krystall noch die folgenden 14 Stäbchen herstellen lassen:

Nr. 15—17	zur Gattung	(90° A I),
Nr. 18—20	" "	(90° B I),
Nr. 21—24	" "	(-45°),
Nr. 25—28	" "	($+45^\circ$).

Diese Stäbchen waren vorzüglich geschliffen und polirt, aber leider nicht sehr genau orientirt, was die Beobachtungen und Berechnungen unbequem complicirt hat. Der Krystall hatte nämlich nicht genau parallele Säulenflächen, und die optische Untersuchung zeigte, dass dem entsprechend die optische Axe im Inneren des Krystalles von Stelle zu Stelle ihre Richtung ein wenig änderte. Eine grössere Zahl von Stäbchen ist dann, um die theoretischen Resultate des vorhergehenden Abschnittes anwenden und prüfen zu können, von Voigt und Hochgesang in Göttingen auf geringere Dicke abgeschliffen worden; in dieser zweiten Gestalt sind die Stäbchen durch den oberen Index neben ihrer ursprünglichen Bezeichnung (z. B. also durch 0° Nr. 5') unterschieden. Ihre Politur lässt theilweise zu wünschen übrig.

Die optische Untersuchung ergab vollständige Gleichartigkeit der Substanz, wie dies sich ja bei den Krystallen aus brasilianischem Geschiebe — und solche boten das Material — in ausgezeichneter Weise zu finden pflegt. Die Stäbchen Nr. 15—28 sind aus einem linksdrehenden Krystall geschnitten; ebenso zeigten linke Drehung Nr. 1—3, 9—14; es ist daher höchst wahrscheinlich, dass auch Nr. 5—8, die sich in dieser Hinsicht nicht wohl prüfen liessen, da sie mit

der Längsrichtung parallel der Axe liegen, die gleiche Eigenschaft besitzen.

Die Resultate der Beobachtungen sind im Folgenden für Bergkrystall in derselben Weise mitgetheilt wie früher für Beryll. Die bei der Berechnung der Constanten einzuführenden Dimensionen der Prismen sind an die Spitze gestellt, die Länge L in Millimetern, die Breite B und Dicke D in Theilen des Sphärometers ($= 1/992,7$ mm), und der Abstand A zwischen Spiegel und Scala in Millimetern, die Belastung P in Grammen, die Beobachtungstemperatur ϑ in Celsiusgraden zugefügt.

Biegungen.

Die Stäbchen Nr. 1 — 14 sind mit demselben Apparat beobachtet, wie die aus Beryll gefertigten, die angegebenen Werthe setzen also 0,000 249 mm als Einheit voraus. Für die neuen Stäbchen Nr. 15—28 war der Apparat etwas geändert, sodass seine Constante nunmehr 0,000 2359 mm betrug.¹⁾ Nachträglich ist dann noch eine Reihe alter Stäbchen zur Controle mit dem neu eingerichteten Apparate beobachtet worden. Zur Unterscheidung sind die Mittelwerthe für η mit dem Index a oder n versehen.

Die Berechnung nach Formel (30) gibt den Werth E des Dehnungscoefficienten für die Richtung, in welcher die Längsaxe des betreffenden Prismas gegen die Krystallaxen orientirt ist, da aber die verschiedenen unter derselben Bezeichnung zusammengefassten Stäbchen verschiedene Abweichungen von den vorgeschriebenen Richtungen besitzen und diese — ungleich dem oben gezeigten Verhalten hexagonaler Krystalle — bei rhomboëdrischen Krystallen bedeutenden Einfluss üben, so sind die direct berechneten Resultate zunächst im allgemeinen noch nicht vergleichbar.

$$\begin{array}{llllll} 0^{\circ} \text{ Nr. 5. } & L = 54,4, & B = 4659, & D = 784,7, & P = 56, & \vartheta = 17,5, \quad \eta' = 2,7. \\ & & & & & \eta_a = 385,0 & E = 10\,230\,000. \\ & L = 52,2^2), & P = 100, & \vartheta = 18,6, & \eta' = 2,6. & & \\ & & & \eta_n = 632,0 & & E = 10\,280\,000. \end{array}$$

1) Dabei waren die messingenen Lagerschneiden durch solche aus hartem Stahl ersetzt, um die Eindrückung zu verringern.

2) Bei dieser und der Beob. Nr. 8 $L = 52,2$ war die Belastung zufällig um

Nr. 6.	$L = 54,4$	$B = 4732$	$D = 791,2$	$P = 56$	$\vartheta = 18,1$	$\eta' = 2,7$	$E = 10\ 360\ 000$
			$\eta_a = 365,6$				
Nr. 7.	$L = 54,4$	$B = 5124,5$	$D = 810,8$	$P = 56$	$\vartheta = 16,4$	$\eta' = 2,5$	$E = 10\ 300\ 000$
			$\eta_a = 315,1$				
Nr. 8.	$L = 54,4$	$B = 4667$	$D = 807,5$	$P = 56$	$\vartheta = 16,7$	$\eta' = 2,7$	$E = 10\ 280\ 000$
			$\eta_a = 350,6$				
	$L = 52,2$	$P = 100$	$\vartheta = 18,1$	$\eta' = 2,6$			$E = 10\ 290\ 000$
			$\eta_n = 578,2$				
Nr. 6'.	$L = 56,2$	$B = 4732$	$D = 465,0$	$P = 20$	$\vartheta = 16,4$	$\eta' = 0,5$	$E = 10\ 340\ 000$
			$\eta_n = 743,0$				
Nr. 7'.	$L = 56,2$	$B = 5124,5$	$D = 468,0$	$P = 20$	$\vartheta = 16,2$	$\eta' = 0,5$	$E = 10\ 350\ 000$
			$\eta_n = 673,0$				

Die Formel (29) für den Dehnungscoefficienten E zeigt, dass für eine unendlich kleine Abweichung der Längsaxe des Prismas aus der krystallographischen Hauptaxe $\delta E = 0$, d. h. zweiter Ordnung unendlich klein ist. Die Abweichungen der beobachteten Prismen von der vorgeschriebenen Richtung sind demnach bei der Gattung (0°) ohne merklichen Einfluss auf den Werth von E und E ; man erhält daher unmittelbar das

$$\text{Gesamtmittel } E_0 = 10\ 304\ 000, \quad E_0 = 9,705 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{Wahrscheinlicher Fehler } \pm 10000, \quad \pm 0,009,$$

-45° Nr. 21.	$L = 66,2$	$B = 5963$	$D = 853,5$	$P = 100$	$\vartheta = 17,4$	$\eta' = 2,8$	$E = 13\ 040\ 000$
			$\eta_n = 620,7$				
Nr. 22.	$L = 62,2$	$B = 5962$	$D = 846,7$	$P = 100$	$\vartheta = 17,2$	$\eta' = 2,6$	$E = 13\ 130\ 000$
			$\eta_n = 523,7$				
Nr. 23.	$L = 62,2$	$B = 5964$	$D = 850,1$	$P = 100$	$\vartheta = 17,2$	$\eta' = 2,6$	$E = 13\ 110\ 000$
			$\eta_n = 518,3$				
Nr. 24.	$L = 58,2$	$B = 5967$	$D = 847,5$	$P = 100$	$\vartheta = 17,4$	$\eta' = 2,6$	$E = 13\ 080\ 000$
			$\eta_n = 429,5$				

Weicht die Richtung der Längsaxe von der vorausgesetzten Lage: in der krystallographischen Symmetrieebene um -45° gegen die Hauptaxe geneigt (d. h. $\gamma = -\beta = 1/\sqrt{2}$, $\alpha = 0$) um $\delta\alpha$, $\delta\beta$, $\delta\gamma$ ab, so ergibt sich dadurch eine Aenderung des Dehnungscoefficienten E nach (29):

$$(\delta E)_{-45} = \sqrt{2} (s_{33} - s_{14} - s_{11}) \delta\gamma,$$

1 mm von der Mitte angebracht. Demgemäss ist, wie die Theorie ergibt, bei der Berechnung E um 0,0045 seines Werthes nach Formel (31) verkleinert worden.

oder falls man $\gamma = \cos(45^\circ + \delta\varphi)$ setzt:

$$(\delta E)_{-45} = + (s_{33} - s_{14} - s_{11}) \delta\varphi.$$

Die Abweichung aus der Meridianebene ist also ohne Einfluss.

Vorläufige Bestimmungen ergaben beim Bergkrystall hierfür:

$$(\delta E)_{-45} = - 0,89 \cdot 10^{-8} \cdot \delta\varphi,$$

also da $E = 1/E$ und E nahe $= 13,0 \cdot 10^6$ ist:

$$(\delta E)_{-45} = + 1,52 \cdot 10^{-8} \cdot \delta\varphi;$$

es ändert also eine Abweichung um einen Grad E nur etwa um 0,002 seines Werthes. Die mittlere Abweichung der obigen Stäbchen fand sich nach Messungen von Dr. Hennig und mir $+1,5^\circ$, es ist also, um die Werthe E auf -45° zu reduciren, bei allen $0,04 \cdot 10^6$ abzuziehen. So findet sich für:

Nr. 21	$E = 13\,000\,000,$
22	$= 13\,090\,000,$
23	$= 13\,070\,000,$
24	$= 13\,040\,000,$

Gesamtmittel $E_{45} = 13\,050\,000,$ $E_{45} = 7,668 \cdot 10^{-8}$
 wahrscheinlicher Fehler $\pm 9000,$ $\pm 0,0055.$

$+45^\circ$ Nr. 25. $L=50,2,$ $B=5999,$ $D=845,3,$ $P=100,$ $\vartheta=17,8,$ $\eta'=2,6,$
 $\eta_n = 424,0$ $E = 8\,520\,000.$

Nr. 26. $L=52,2,$ $B=6000,$ $D=840,7,$ $P=100,$ $\vartheta=18,0,$ $\eta'=2,6,$
 $\eta_n = 484,2$ $E = 8\,520\,000.$

Nr. 27. $L=52,2,$ $B=6000,$ $D=842,5,$ $P=100,$ $\vartheta=16,8,$ $\eta'=2,6,$
 $\eta_n = 481,3$ $E = 8\,520\,000.$

Nr. 28. $L=48,2,$ $B=6002,$ $D=842,3,$ $P=100,$ $\vartheta=17,0,$ $\eta'=2,6,$
 $\eta_n = 378,6$ $E = 8\,540\,000.$

Für die Gattung $(+45^\circ)$ ergibt Formel (29) die einer Abweichung $\delta\alpha, \delta\beta, \delta\gamma$ von der vorgeschriebenen Orientierung ($\gamma = \beta = 1/\sqrt{2}, \alpha = 0$) des Prismas entsprechende Aenderung von E :

$$\delta E = \sqrt{2} (s_{33} + s_{14} - s_{11}) \delta\gamma,$$

oder wenn man setzt:

$$\gamma = \cos(45^\circ + \delta\varphi), \quad \gamma = -(s_{33} + s_{14} - s_{11}) \delta\varphi, \quad = +7,26 \cdot 10^{-8} \cdot \delta\varphi.$$

also, da $E = 1/E$ und E nahe $= 8,5 \cdot 10^6$ ist:

$$\delta E = -5,11 \cdot 10^6 \cdot \delta\varphi.$$

Für die obigen Stäbchen Nr. 25—28 gab sich die Abweichung der Längsaxe von $+45^\circ$ durch eine grosse Anzahl von Messungen im Mittel gleich $-1,4^\circ$, es ist also von allen oben angegebenen Zahlen $0,12 \cdot 10^6$ in Abzug zu bringen, um den -45° entsprechenden Werth zu erhalten.

Hiernach wird für:

Nr. 25	$E = 8\,400\,000,$	
26	$= 8\,400\,000,$	
27	$= 8\,400\,000,$	
28	$= 8\,420\,000,$	
Gesamtmittel $E_{+45} = 8\,405\,000,$		$E_{+45} = 11,898$
wahrscheinlicher Fehler $\pm 4000,$		$\pm 0,006.$

Der grosse Einfluss der Lage der Längsaxe bei dieser Gattung macht sie zur Bestimmung der Elasticitätsconstanten weniger geeignet; bei einer Wiederholung wird man statt ihrer passend eine Richtung benutzen, in welcher E ein Maximum oder Minimum erreicht. Die hier vorliegenden Bestimmungen gestatten ihre Berechnung.

Die mit der Marke (45°) überkommenen Stäbchen Nr. 12 bis 14 lieferten resp.

45° Nr. 12.	$L=54,4,$	$B=5443,$	$D=776,3,$	$P=56,$	$\vartheta=16,8,$	$\eta'=10,3,$
	$\eta_a=277,0,$		$E=12\,950\,000.$			
Nr. 13.	$L=50,4,$	$B=4504,$	$D=816,4,$	$P=56,$	$\vartheta=17,9,$	$\eta'=10,8.$
	$\eta_a=227,4,$		$E=13\,180\,000.$			
Nr. 14.	$L=54,4,$	$B=4497,$	$D=822,5,$	$P=56,$	$\vartheta=18,3,$	$\eta'=10,8.$
	$\eta_a=277,5,$		$E=13\,160\,000.$			

Die optische Untersuchung ergab bei Nr. 12 die Abweichung $\delta\varphi = -1,5^\circ$, bei Nr. 13 und 14 $\delta\varphi = +1^\circ$, der mittlere Werth der obigen Zahlen für $E = 1\,309\,000$ müsste also nahe für 45° gelten. Man bemerkt, dass er dem oben für die Gattung (-45°) erhaltenen sehr nahe kommt; doch war bei den Beobachtungen der Apparat nicht ganz in Ordnung und die Grösse der Eindrückung der Lagerschneiden nur zu schätzen. Ich werde die erhaltenen drei Werthe für Nr. 12—14 daher von der Berechnung der Constanten ausschliessen.

90° A I. Nr. 1.	$L=54,4,$	$B=5446,$	$D=850,4,$	$P=56,0,$	$\vartheta=18,5,$	$\eta'=2,3.$
	$\eta_a=338,6$				$E=7\,810\,000.$	
Nr. 2.	$L=54,4,$	$B=5438,$	$D=876,0,$	$P=56,0,$	$\vartheta=17,9,$	$\eta'=2,3.$
	$\eta_a=310,3$				$E=7\,810\,000.$	

Nr. 3.	$L=54,4$, $B=5460$, $D=844,5$, $P=56,0$, $\vartheta=18,3$, $\eta'=2,3$.	
	$\eta_a = 341,9$	$E = 7\,870\,000$.
	$L=50,2$, $P=100$, $\vartheta=17,4$, $\eta'=2,6$.	
	$\eta_n = 505,0$	$E = 7\,880\,000$.
Nr. 15.	$L=50,2$, $B=6002$, $D=842,8$, $\vartheta=16,6$, $\eta'=2,6$.	
	$\eta_n = 462,2$	$E = 7\,880\,000$.
	$L=52,2^1)$, $P=100$, $\vartheta=16,8$.	
	$\eta_n = 516,6$	$E = 7\,880\,000$.
90° A II. Nr. 9.	$L=52,4$, $B=5069$, $D=859,1$, $P=56$, $\vartheta=16,0$, $\eta'=2,5$.	
	$\eta_a = 312,3$	$E = 7\,890\,000$.
	$L=50,2$, $P=100$, $\vartheta=17$, $\eta'=2,6$.	
	$\eta_n = 513,3$	$E = 7\,930\,000$.
Nr. 10.	$L=52,4$, $B=5090$, $D=877,8$, $P=56$, $\vartheta=16,8$, $\eta'=2,5$.	
	$\eta_a = 287,9$	$E = 8\,020\,000$.
	$L=50,2$, $P=100$, $\vartheta=17,2$, $\eta'=2,6$.	
	$\eta_n = 475,8$	$E = 8\,010\,000$.
Nr. 11.	$L=54,4$, $B=5118$, $D=821,0$, $P=56$, $\vartheta=16,0$, $\eta'=10,8^2)$	
	$\eta_a = 401,3$	$E = 7\,950\,000$.
90° B I. Nr. 18.	$L=48,2$, $B=6022$, $D=846,6$, $P=100$, $\vartheta=16,4$, $\eta'=2,6$.	
	$\eta_n = 404,5$	$E = 7\,840\,000$.

Diese Werthe sind nun zunächst durch Correction wegen der Abweichung der Stäbchen von der vorgeschriebenen Orientirung vergleichbar zu machen. Formel (29) ergibt für die Gattung:

$$\begin{aligned} 90^\circ \text{ A I. } (\alpha = \beta_1 = \gamma_2 = 1), \quad \delta E &= 0, \\ \text{für } 90^\circ \text{ A II. } (\alpha_1 = \beta' = \gamma_2 = 1), \quad \delta E &= -2s_{14}\delta\gamma, \\ \text{für } 90^\circ \text{ B I. } (\alpha = \beta_2 = \gamma_1 = 1), \quad \delta E &= 0. \end{aligned}$$

Die Stäbchen der ersten und letzten Gattung sind also für die Bestimmung von E am günstigsten.

Für (90° A II.) erhält man, wenn man $\gamma = \cos \varphi$ setzt, unter Rücksicht auf den durch vorläufige Bestimmung erhaltenen Werth:

$$\begin{aligned} s_{14} &= -4,24 \cdot 10^{-8} \\ \delta E &= -8,48 \cdot 10^{-8} \cdot \delta\varphi, \end{aligned}$$

1) Um 1 mm vom Mittelpunkt belastet, demgemäss corrigirt.

2) Wie sich nachträglich herausstellte, waren die Lagerschnitten bei dieser Beobachtung lose, die deshalb nothwendige Correction ist in η enthalten und nur näherungsweise richtig. Eine Wiederholung der Beobachtung war nicht möglich, da das Stäbchen bei Entdeckung des Fehlers schon dünner geschliffen war.

also da $E = 1/E$ und E nahe $= 7,85 \cdot 10^6$ ist:

$$\delta E = + 5,20 \cdot 10^6 \cdot \delta \varphi.$$

Die optische Untersuchung liess für $\delta \varphi$ die folgenden absoluten Werthe erkennen:

für Nr. 9 $\delta \varphi = 1^\circ$, Nr. 10 $\delta \varphi = 1,5^\circ$, Nr. 11 $\delta \varphi = 1^\circ$.

In welchem Sinne diese Abweichungen lagen, war nicht mehr festzustellen, die vorstehenden Werthe E für (90° A I.) und (90° B I.) lassen aber erkennen, dass sie positiv zu rechnen sein werden. Die Correctionen würden demgemäss sein:

für Nr. 9 $\delta E = - 0,09 \cdot 10^6$, Nr. 10 $\delta E = - 0,14 \cdot 10^6$,
Nr. 11 $\delta E = - 0,09 \cdot 10^6$.

Hiernach erhält man schliesslich die folgende Zusammenstellung:

	Nr. 1		2		3		15	
90° A I. $10^{-4} E =$	781	781	787	788	787	788	788	788
	Nr. 9		10		11		18	
90° A II. $10^{-4} E =$	780	784	788	787	786	786	90° B I.	784
Gesamtmittel $E =$	785,3,				$E = 12,734 \cdot 10^{-8}$			
wahrscheinlicher Fehler	± 7000 ,				$\pm 0,011$.			

Die Uebereinstimmung der unter verschiedenen Umständen an demselben Stäbchen gefundenen Werthe zeigt, dass die Ursachen der Abweichungen hauptsächlich in den Dimensionsbestimmungen und in Inhomogenitäten der Substanz zu suchen sind, nicht in den Biegungsbeobachtungen.

Die Gleichheit der Werthe von E für die drei Gattungen (90° A I.), (90° A II.) und (90° B I.) gibt eine Bestätigung der Theorie (s. hierzu Formel 37).

Anmerkung. Der Ueberblick über die Werthe von φ_1 und φ_2 in den verschiedenen Beobachtungstafeln ergibt, dass die Reibung in den Axen bei den letzten (durch η_n charakterisirten) Beobachtungen bedeutend grösser war, als bei den früheren (mit η_a bezeichneten); sie war in der That während der Benutzung des Apparates stetig gestiegen. Es sind deshalb für weitere Beobachtungen Abänderungen des Apparates begonnen, um die gleitende Reibung durch rollende zu ersetzen; dieser naheliegende Ausweg bietet nur deshalb Schwierigkeiten, weil dadurch die Stabilität der äusserst leichten

drehbaren Theile ganz minimal wird, und dem durch besondere Maassregeln begegnet werden muss.

Drillungen:

0° Nr. 5.	$L = 40,2,$	$B = 4664,$	$D = 784,5,$	$E = 5163,$	$\vartheta = 18.$
		$\sigma_{20} = 88,55.$			
0° Nr. 6.	$L = 41,18,$	$B = 4733,$	$D = 791,5,$	$E = 5163,$	$\vartheta = 16,7.$
		$\sigma_{20} = 86,35.$			
0° Nr. 7.	$L = 41,3,$	$B = 5127,$	$D = 811,0,$	$E = 5163,$	$\vartheta = ?$
		$\sigma_{20} = 75,30.$			
0° Nr. 8.	$L = 30,68,$	$B = 4671,$	$D = 807,9,$	$E = 5163,$	$\vartheta = 17,5.$
		$\sigma_{20} = 79,80.$			
0° Nr. 5'.	$L = 41,95,$	$B = 466,4,$	$D = 480,9,$	$E = 5163,$	$\vartheta = 17.$
		$\sigma_5 = 95,35.$			
0° Nr. 6'.	$L = 41,45,$	$B = 4735,$	$D = 466,4,$	$E = 5163,$	$\vartheta = 17,8.$
		$\sigma_5 = 101,5.$			
0° Nr. 7'.	$L = 42,55,$	$B = 5127,$	$D = 467,8,$	$E = 5163,$	$\vartheta = 18,2.$
		$\sigma_5 = 96,30.$			

Diese Beobachtungen sind nun nach Formel (33) zur Berechnung der beiden Unbekannten T und f zu benutzen. Wir bilden aus:

$$(49) \quad \tau = \frac{3 N L T}{D^3 B} - \frac{D}{B} f \tau$$

die Hauptgleichungen, indem wir die vier auf die Stäbchen Nr. 5, 6, 7, 8 und die drei auf Nr. 5', 6', 7' bezüglichen Formeln addiren. Freilich ist dabei die verschiedene Abweichung der Orientirungen der Stäbchen von der vorausgesetzten nicht berücksichtigt; dieselbe lässt sich hier aber auch nur unvollkommen in Rechnung ziehen, da der Meridian, in welchem die Längsaxen aus der Krystallaxe abweichen, und die Orientirungen der Nebenaxen an den Stäbchen durch directe Beobachtung nachträglich nicht bestimmbar sind.

Die Rechnung ergibt:

$$T = 20,08 \cdot 10^{-8}, \quad T = 4\,978\,000, \quad f = 0,6345,$$

und wenn man rückwärts den erhaltenen Werth f in die Gleichung (33) einsetzt, finden sich die Werthe:

Nr. 5	6	7	8	5'	6'	7'
$T = 20,09$	19,95	20,33	20,00	19,97	19,99	20,29.

Die Uebereinstimmung ist sehr bedeutend; dass Nr. 7 und das daraus durch Dünnerschleifen erhaltene Nr. 7' einen

übereinstimmend grossen Werth ergibt, zeigt, dass diese Abweichungen nicht in Beobachtungsfehlern, sondern in mangelhafter Orientirung der Prismen begründet sind.

Es ist bemerkenswerth, dass der Werth von f demjenigen sehr nahe liegt, der sich für dieselbe Gattung Stäbchen bei dem hexagonalen System ergibt, wo rings um die Hauptaxe vollkommene Symmetrie stattfindet; die Theorie gibt dort $f = -0,636$. Hiernach kann man wenigstens beim Bergkrystall für die Torsion eines Prismas um die krystallographische Hauptaxe die einfache Formel (10) für $T = T'$ anwenden, wie sie auch für unkrystallinische Medien gilt. Es wäre ein bedeutender Vortheil, wenn sich dies allgemein bei rhomboëdrischen Krystallen bewähren sollte.

Der erhaltene Werth von T_0 und T'_0 ist nun noch so weit als möglich wegen der Orientirung der benutzten Prismen zu corrigiren, was nicht mit Strenge ausführbar ist, da, wie gesagt, die Orientirung sich auf optischem Wege nur ungenügend bestimmen liess. Die Formel (32) für T ergibt für die Gattung (0^0) , d. h. für:

$$\gamma = 1, \quad \alpha = \beta = \gamma_1 = \gamma_2 = 0,$$

allgemein:

$$\delta T_0 = 4s_{14}(\beta_1(3\alpha_1\delta\alpha - \beta_1\delta\beta) - \beta_2\delta\gamma_2).$$

Nach der Herstellungsart war anzunehmen, dass entweder die Schmalseite oder die Breitseite in der krystallographischen Symmetrieebene gelegen hat, d. h. entweder:

$$\beta_2 = \alpha_1 = 1, \quad \beta_1 = \alpha_2 = 0 \text{ war, also: } \delta T_0 = -4s_{14}\delta\gamma_2$$

oder:

$$\beta_1 = \alpha_2 = 1, \quad \beta_2 = \alpha_1 = 0, \quad \text{also: } \delta T_0 = -4s_{14}\delta\beta.$$

γ_2 ist der Cosinus des Winkels zwischen der kleineren Querdimension und Z Axe, $\delta\gamma_2$ ist daher bei der ersten Annahme der Winkel $\delta\psi$, welchen die Polarisationsebene des ordentlichen Strahles, der parallel der Breite durch das Prisma geht, mit der Längskante einschliesst. β ist der Cosinus des Winkels zwischen Längs- und Y -Axe, $\delta\beta$ also bei der zweiten Annahme der Winkel $\delta\varphi$, welchen die Polarisationsebene des ordentlichen Strahles, welcher parallel der Dicke durch das Stäbchen geht, mit der Längskante einschliesst.

Die optische Prüfung ergab, natürlich nur dem absoluten Werthe nach, $\delta\varphi$ für alle Stäbchen nahe gleich 1° , $\delta\psi$ ebenso gross, nur für Nr. 7, resp. 7' etwa $2,2^\circ$. Hält man hiermit zusammen, dass Nr. 7 und 7' auffällig abweichende Werthe ergeben haben, so kann man mit einer ziemlichen Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die Schmalseite der Stäbchen in der Symmetrieebene gelegen hat, und auch dass die Correction mit negativem Vorzeichen anzubringen ist.

Hierdurch würde man erhalten, da s_{14} etwa $= -4,24 \cdot 10^{-8}$ ist, für:

Nr. 5	6	7	8	5'	6'	7'
T = 19,80	19,76	19,69	19,71	19,68	19,65	19,69.

Im Mittel $T_0 = 19,70 \cdot 10^{-8}$, $T'_0 = 5\,076\,000$.

90° A I. Nr. 1. $L = 42,1$, $B = 5448$, $D = 850,2$, $E = 5176$, $\vartheta = 16,5$.
 $\sigma_{20} = 87,40$.

90° A I. Nr. 2. $L = 39,52$, $B = 5442$, $D = 875,4$, $E = 5176$, $\vartheta = 17,5$.
 $\sigma_{20} = 76,00$.

90° A I. Nr. 3. $L = 37,25$, $B = 5453$, $D = 844,1$, $E = 5176$, $\vartheta = 17,0$.
 $\sigma_{20} = 74,40$.

90° A I. Nr. 1'. $L = 33,25$, $B = 5449$, $D = 465,2$, $E = 5163$, $\vartheta = 17$.
 $\sigma_5 = 102,2$.

90° A I. Nr. 2'. $L = 41,00^1)$, $B = 5442$, $D = 470,6$, $E = 5163$, $\vartheta = 18$.
 $\sigma_5 = 120,2$.

Diese Beobachtungen wollen wir bei der Berechnung zusammenfassen, da die Stäbchen Nr. 1—3 aus demselben Krystall und zwar gemeinsam herausgeschnitten sind, also gleiche Orientirung zeigen. Wir können zur Bestimmung von T auf eine doppelte Weise verfahren; weil die Längsaxe in eine Normale zur krystallographischen Symmetrieebene fällt, ist die Formel (33) resp. (49) anwendbar, und darin einerseits f durch Combination von Beobachtungen an verschieden dicken Stäbchen zu bestimmen, resp. zu eliminiren, andererseits nach der früheren theoretischen Betrachtung durch Formel (40) in ihrem Werth zu berechnen. Wenden wir beide Methoden an, so erhalten wir dadurch eine neue Prüfung der Theorie.

Die erstere Methode ergibt:

$$T_{90A} = 29,13 \cdot 10^{-8}, \quad f_{90A} = -0,521.$$

1) Unsichere Messung.

Dabei findet sich der Werth von f äusserst empfindlich gegen kleine Aenderungen der beobachteten Werthe, die erhaltene Zahl hat also nur geringe Sicherheit. Setzt man sie in (33) ein, so erhält man folgende Werthe von T für die einzelnen Stäbchen:

Nr. 1	2	3	1'	2'
$T = 29,19$	29,14	29,05	29,31	28,94.

Was die zweite Methode anbetrifft, so ist zur Berechnung von f ein Näherungswerth von s_{44} , s_{55} , s_{14} nöthig; überdies muss berücksichtigt werden, dass die Orientirung der Stäbchen von der verlangten abweicht.

Dieser letztere Umstand würde streng genommen die Formeln (33) und (40) überhaupt nicht mehr anwendbar machen, indessen überzeugt man sich leicht, dass die allgemeinste Formel (31) sich merklich auf (33) reducirt, wenn die Abweichungen, wie hier, nur mässige sind. Daher genügt es, nur die Aenderungen zu untersuchen, welche die in f nach (40) vorkommenden Werthe erleiden, wenn die Orientirung nicht genau die vorgeschriebene ist. Diese Glieder sind nach (36) und (40):

$$s'_{55} = 2(s_{11} - s_{12}), \quad s'_{44} = s_{44}, \quad s'_{45} = 2s_{14},$$

und ihre Aenderungen sind nach der Theorie:¹⁾

$$\delta s'_{55} = -4s_{14}\delta\beta_2, \quad \delta s'_{44} = -4s_{14}\delta\gamma_1, \quad \delta s'_{45} = (s_{44} - 2s_{14})\delta\gamma_1.$$

Es hat also nur die Lage der Querdimensionen, nicht aber ein Fehler in der Lage der Längsaxe Einfluss.

Liegt die B -Richtung zwischen der Y - und Z -Axe, und macht sie mit ersterer den Winkel $\delta\varphi$, so ist:

$$\delta\gamma_1 = -\delta\beta_2 = \delta\varphi, \quad \text{also:}$$

$$\delta s'_{55} = +4s_{14}\delta\varphi, \quad \delta s'_{44} = -4s_{14}\delta\varphi, \quad \delta s'_{45} = +(s_{44} - 2s_{14})\delta\varphi.$$

Nun haben wir die Näherungswerthe:

$$s_{44} = 19,6, \quad 2(s_{11} - s_{12}) = 28,7, \quad s_{14} = -4,24$$

Die optische Untersuchung an eigens dazu hergestellten Querschnitten der Stäbchen hat rund $\delta\varphi = 2^\circ$ ergeben, das Vorzeichen liess sich nur durch Vergleichung mit den fol-

1) l. c. p. 616.

genden positiv finden. Hiernach sind in (69) die Werthe einzusetzen:

$$(s'_{44}) = 19,0, \quad (s'_{55}) = 29,3, \quad (s'_{45}) = -8,17.$$

Dies ergibt aber: $f = -0,512$,

zufällig in sehr grosser Uebereinstimmung mit dem nach der ersten Methode gefundenen Werthe. Das Einsetzen in (33) ergibt folgende Werthe:

Nr. 1	2	3	1'	2'	
T = 29,22	29,16	29,08	29,33	28,98,	im Mittel 29,15 · 10 ⁻⁸ .

Diese sind nun noch wegen der Orientirung zu corrigiren.

Da $s'_{55} = T_{90A}$ ist, so wird:

$$\delta T_{90A} = 4 s_{14} \delta \varphi,$$

die Correction beträgt also hier im Mittel $-0,57$. Eine Zusammenstellung aller Werthe gebe ich weiter unten.

90° A I. Nr. 15. $L = 37,80$, $B = 6002$, $D = 843,4$, $E = 5163$, $\vartheta = 17,7$.
 $\sigma_{20} = 72,55$.

90° A I. Nr. 16. $L = 34,55$, $B = 5997$, $D = 843,8$, $E = 5163$, $\vartheta = 18,2$.
 $\sigma_{20} = 67,10$.

90° A I. Nr. 17. $L = 37,55$, $B = 6002$, $D = 840,2$, $E = 5163$, $\vartheta = 18$.
 $\sigma_{20} = 73,50$.

90° A I. Nr. 16'. $L = 34,30$, $B = 5997$, $D = 475,5$, $E = 5163$, $\vartheta = 16,4$.
 $\sigma_8 = 89,62$.

90° A I. Nr. 17'. $L = 35,10$, $B = 6002$, $D = 479,5$, $E = 5163$, $\vartheta = 17,1$.
 $\sigma_8 = 89,55$.

Benutzt man diese Beobachtungen, um nach Formel (49) T und f zu berechnen, so erhält man die Werthe:

$$T_{90A} = 29,37 \cdot 10^{-8}, \quad f = -0,496,$$

und rückwärts f in die Formel (33) eingesetzt für die einzelnen Stäbchen:

Nr. 15	16	17	16'	17'
T = 29,15	29,51	29,41	29,38	29,36.

Berechnet man hingegen f nach Formel (40), so findet sich, da die Orientirung der Stäbchen derjenigen der vorhergehenden merklich gleich ist, wiederum:

$$f = -0,512$$

und daraus:

T = 29,06	29,42	29,32	29,32	29,30
im Mittel $T_{90A} = 29,28 \cdot 10^{-8}$.				

Die beiden Werthe f stimmen hier nicht so gut überein; da aber, wie oben erwähnt, diese Constante äusserst empfindlich gegen kleine Aenderungen der beobachteten Werthe, und überdies, wie ebenfalls früher erörtert ist, die Bestimmung der Orientirung der Stäbchen der zweiten Reihe wegen der nicht vollständigen Regelmässigkeit des Materials schwierig und unsicher ist, so wird man sich mit der Uebereinstimmung zufrieden geben müssen.

Auch diese Werthe sind nun noch wegen der Abweichung der Orientirung von der vorgeschriebenen zu corrigiren. Nach dem früheren ist, da δq im Mittel gleich 2° ist, überall 0,57 abzuziehen. Die Zusammenstellung der dann erhaltenen Werthe mit den übrigen hierher gehörigen folgt weiter unten.

$$90^\circ \text{ A II. Nr. 9. } L = 34,95, \quad B = 5070, \quad D = 858,1 \quad E = 5176, \quad \vartheta = 16. \\ \sigma_{20} = 78,10.$$

$$90^\circ \text{ A II. Nr. 10. } L = 36,45, \quad B = 5093, \quad D = 877,2 \quad E = 5163, \quad \vartheta = 18,5. \\ \sigma_{20} = 74,95.^1)$$

$$90^\circ \text{ A II. Nr. 11. } L = 39,2, \quad B = 5118, \quad D = 820,8, \quad E = 5163, \quad \vartheta = 19. \\ \sigma_{22} = 98,85.$$

$$90^\circ \text{ A II. Nr. 10'. } L = 37,75, \quad B = 5093, \quad D = 480,8, \quad E = 5163, \quad \vartheta = 16,2. \\ \sigma_3 = 112,15.$$

$$90^\circ \text{ A II. Nr. 11'. } L = 31,85, \quad B = 5118, \quad D = 469,8, \quad E = 5163, \quad \vartheta = 16,7. \\ \sigma_3 = 101,05.$$

Für die Stäbchen der Gattung (90° A II) ist, weil ihre Längsrichtung in der krystallographischen Symmetrieebene liegt, die Formel (31) in der Vereinfachung anzuwenden, die sich nach (38) dadurch ergibt, dass $\Theta' = 0$ ist. Sie lautet so:

$$\tau = \frac{3 N L T \left[1 + \frac{\Theta''}{E T} \left(\frac{D^2}{B^2} + \frac{D^3 f}{B^3} \right) \right]}{D^3 B \left(1 + \frac{D}{B} f \right)}.$$

Nach (38) ist hierbei, da $\alpha = 0$, $\beta = 1$ ist, $\Theta'' = -s_{14}$; das Einsetzen dieses Werthes und der für E und T hier gültigen ergibt für die im Zähler neben 1 stehende Klammer etwa 0,0014, es ist daher die Abweichung dieser For-

1) Da nur mit der einen Rolle vom Radius 36,73 mm beobachtet ist, so ist dieser Werth des Hebelarmes bei der Berechnung zu benutzen.

mel von der früher benutzten (33) fast zu vernachlässigen. Man kann im übrigen die Berechnung ebenso wie für die Gattung (90° A I) anstellen, nur lässt sich f hier nicht aus theoretischen Betrachtungen ableiten.

Man erhält:

$$T = 28,54 \cdot 10^{-8}, \quad f = -0,691$$

und durch Einsetzen dieses letzteren Werthes in Gleichung (33) für:

Nr. 9	10	11	10'	11'
T = 28,60	28,30	28,69	28,49	28,59.

Diese Stäbchen haben aber Abweichungen von der vorgeschriebenen Lage, welche zur Correction von T benutzt werden müssen. Es ist für Gattung (90° A II) nach Formel (32):

$$\delta T = -4s_{14}\delta\beta_2 = -4s_{14}\delta\varphi,$$

wenn $\delta\varphi$ die Abweichung der Längsaxe von der Lage normal zur Z -Axe bezeichnet.

Nach den p. 708 citirten Beobachtungen hat $\delta\varphi$ für Nr. 9, 10, 11 resp. den Werth 1°, 1,5°, 1°, es ist daher resp. die Correction +0,29, +0,43, +0,29 anzubringen.

Stellt man nach Anbringung der angegebenen Correctionen nunmehr alle auf die Gattungen (90° A I und II) bezüglichen Beobachtungen¹⁾ zusammen, so erhält man folgendes System.

90° A I. Nr. 1	2	3	1'	2'	15	16	17	16'	17'
T = 28,65	28,59	28,51	28,76	28,41	28,49	28,85	28,75	28,75	28,73
90° A II. Nr. 9	10	11	10'	11'					
T = 28,89	28,73	28,98	28,92	28,88					
Gesamtmittel $T_{90A} = 28,725 \cdot 10^{-8}$, $T_{90A} = 3\,481\,000$									
Wahrscheinlicher Fehler $\pm 0,030$, ± 3600									

Die Uebereinstimmung der Werthe für die Gattungen (90° A I und II) ist eine Bestätigung der Theorie; im übrigen zeigt sich hier wieder, dass die Schwierigkeit, die Orientirung der Prismen genau zu bestimmen, eine hauptsächliche

1) Von den Stäbchen der Gattung (90° A I) sind dabei als sicherer die Werthe benutzt, die mit dem nach der Theorie berechneten f erhalten sind, die anderen würden übrigens ein nur unmerklich geändertes Gesamtergebn ergeben.

Fehlerquelle ist, denn die zusammen angefertigten und daher nahezu gleich orientirten Systeme stimmen in sich besser, als miteinander überein.

$$90^\circ \text{ B I. Nr. 18. } L = 34,75, \quad B = 6022, \quad D = 846,8, \quad E = 5163, \quad \vartheta = 18,5, \\ \sigma_{20} = 43,95.$$

$$90^\circ \text{ B I. Nr. 19. } L = 31,5, \quad B = 6019, \quad D = 837,1, \quad E = 5163, \quad \vartheta = 18,5, \\ \sigma_{20} = 41,90.$$

$$90^\circ \text{ B I. Nr. 20. } L = 29,65, \quad B = 6017, \quad D = 839,1, \quad E = 5163, \quad \vartheta = 17,5, \\ \sigma_{25} = 48,40.$$

$$90^\circ \text{ B I. Nr. 19'. } L = 30,75, \quad B = 6019, \quad D = 476,7, \quad E = 5163, \quad \vartheta = 17,5, \\ \sigma_5 = 51,32.$$

$$90^\circ \text{ B I. Nr. 20'. } L = 28,65, \quad B = 6017, \quad D = 475,5, \quad E = 5163, \quad \vartheta = 17, \\ \sigma_5 = 40,86.$$

Diese Beobachtungen lassen sich nun zunächst wieder nach Formel (49) berechnen. Man erhält dann:

$$T = 18,53 \cdot 10^{-8}, \quad f = -0,845,$$

und bei Einsetzen von diesem f für die einzelnen Stäbchen nach (33) bei:

Nr. 18	19	20	19'	20'
$T = 18,48$	$18,51$	$18,58$	$18,42$	$18,66.$

Man kann aber f auch nach Formel (41) berechnen, wengleich die Orientirung der Stäbchen etwas von der verlangten abweicht. Für die Gattung (90° B I.) ist:

$$s_{55}' = s_{44}, \quad s_{44}' = 2(s_{11} - s_{12}), \quad s_{45}' = 2s_{14},$$

und die Aenderungen dieser Grössen bei Abweichungen von der vorgeschriebenen Orientirung betragen nach der Theorie¹⁾:

$$\delta s_{55}' = -4s_{14}\delta\gamma_2, \quad \delta s_{44}' = -4s_{11}\delta\beta_2, \quad \delta s_{45}' = (s_{44} - 2s_{14})\delta\gamma_2;$$

es haben also wie bei der Gattung (90° A I.) nur die Fehler der Lage der Querdimensionen Einfluss. Nennt man den Winkel der Breitedimension mit der Z -Axe $\delta\varphi$, so ist $\delta\gamma_2 = -\delta\beta_1 = \delta\varphi$, also:

$$\delta s_{55}' = -4s_{14}\delta\varphi, \quad \delta s_{44}' = +4s_{11}\delta\varphi, \quad \delta s_{45}' = +(s_{44} - 2s_{14})\delta\varphi.$$

Dabei haben wir die Näherungswerthe:

$$s_{44} = 19,6, \quad 2(s_{11} - s_{12}) = 28,7, \quad s = -4,24,$$

wo die Factoren 10^{-8} zu ergänzen sind.

1) l. c. p. 616.

Die optische Untersuchung ergab $\delta q = + 3,3^\circ$ im Mittel, wobei aber eine Unsicherheit von mehreren Zehntelgraden zugegeben werden muss. Die bei der Bestimmung von f zu benutzenden Werthe werden demgemäss:

$$(s_{55}') = 18,7, \quad (s_{44}') = 29,6, \quad (s_{45}') = - 7,86.$$

Daraus folgt: $f' = - 0,806$

in befriedigender Uebereinstimmung mit dem oben erhaltenen Werthe, wenn man die grosse Empfindlichkeit dieser Grösse berücksichtigt. Hieraus würde dann folgen für:

Nr. 18 19 20 19' 20'
 $T = 18,60 \quad 18,63 \quad 18,70 \quad 18,48 \quad 18,73$, im Mittel $T = 18,63 \cdot 10^{-8}$.

Um diese Werthe wegen des Fehlers $\delta q = 3,3^\circ$ zu corrigiren, ist 0,97 hinzuzufügen.

Stellt man die so erhaltenen Werthe mit den für die Gattung (0°) gefundenen, welche ihnen nach der Theorie gleich sein sollen, zusammen, so finden sich:

Nr. 5 6 7 8 5' 6' 7'
 $0^\circ T = 19,80 \quad 19,76 \quad 19,69 \quad 19,71 \quad 19,68 \quad 19,65 \quad 19,69$

Nr. 18 19 20 18' 19'
 $90^\circ \text{ B. I. } T = 19,57 \quad 19,60 \quad 19,67 \quad 19,45 \quad 19,70$

Gesamtmittel $T_{90B} = T_0 = 19,665 \cdot 10^{-8}$, $T_{90B} = T_0 = 5\,085\,000$
 wahrscheinlicher Fehler $\pm 0,018$, ± 4700 .

3. Resultate.

Aus den oben gefundenen Werthen¹⁾:

$$\begin{aligned} E_0 &= 9,705 \cdot 10^{-8} (\pm 0,011), & T_0 &= 19,665 \cdot 10^{-8} (\pm 0,018), \\ E_{-45} &= 7,668 \cdot 10^{-8} (\pm 0,006), & T_{90A} &= 28,725 \cdot 10^{-8} (\pm 0,030) \\ E_{+45} &= 11,898 \cdot 10^{-8} (\pm 0,006), \\ E_{90} &= 12,734 \cdot 10^{-8} (\pm 0,011), \end{aligned}$$

folgen nach Gleichungen (35)–(39) sogleich die Determinantenverhältnisse $S_{hk}/S = s_{hk}$ nämlich:

1) Bei der Beurtheilung der Zuverlässigkeit der erhaltenen Zahlen ist zu berücksichtigen, dass die Fehler der Orientirungen der Prismen in den angegebenen „Wahrscheinlichen Fehlern“ nur zum kleinsten Theile enthalten sind. Die letzten angegebenen Stellen der Resultate haben daher wenig Werth.

$$\begin{aligned}s_{11} &= 12,734 \cdot 10^{-8} (\pm 0,001), & s_{12} &= -1,629 \cdot 10^{-8} (\pm 0,019); \\ s_{33} &= 9,705 \cdot 10^{-8} (\pm 0,011), & s_{13} &= -1,486 \cdot 10^{-8} (\pm 0,015), \\ s_{44} &= 19,665 \cdot 10^{-8} (\pm 0,018), & s_{14} &= -4,230 \cdot 10^{-8} (\pm 0,010).\end{aligned}$$

Dabei ist der wahrscheinliche Fehler jeder Zahl gleich der Wurzel aus der Summe der wahrscheinlichen Fehlerquadrate ihrer Theile nach den Formeln gesetzt, die aus (35)–(39) durch Auflösung nach den s_{hk} folgen.

Durch Einsetzen dieser Werthe ergibt sich der allgemeine Ausdruck für den Dehnungscoefficienten E in einer durch die Richtungscosinus α, β, γ bestimmten Richtung¹⁾:

$$\begin{aligned}E &= 12,734 \cdot (1 - \gamma^2)^2 + 16,693 \cdot (1 - \gamma^2) \gamma^2 \\ &\quad + 9,705 \cdot \gamma^4 - 8,460 \cdot \beta \gamma (3\alpha^2 - \beta^2).\end{aligned}$$

Für Richtungen, die in der Symmetrieebene liegen, erhält man, wenn man ihren Winkel gegen die z -Axe mit φ bezeichnet:

$$\begin{aligned}E &= 12,734 \cdot \sin^4 \varphi + 16,693 \cdot \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi \\ &\quad + 9,705 \cdot \cos^4 \varphi + 8,460 \cdot \cos \varphi \sin^3 \varphi.\end{aligned}$$

In dieser Ebene hat E Maxima oder Minima in den vier Richtungen:

$$\varphi_I = -48^\circ 15', \quad \varphi_{II} = 0^\circ, \quad \varphi_{III} = 10^\circ 50', \quad \varphi_{IV} = 71^\circ 35'.$$

Die Maximal- und Minimalwerthe, die diesen Richtungen entsprechen, sind:

$$\begin{aligned}E_I &= 7,634 \cdot 10^{-8}; & E_{II} = E_0 &= 9,705 \cdot 10^{-8}; & E_{III} &= 9,671 \cdot 10^{-8} \\ & & E_{IV} &= 14,191 \cdot 10^{-8}.\end{aligned}$$

Für die Richtungen, welche eine Ebene, die zur Symmetrieebene normal steht, erfüllen, gilt:

$$E = 12,734 \cdot \sin^4 \varphi + 16,693 \cdot \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + 9,705 \cdot \cos^4 \varphi.$$

Unter diesen ergibt einen kleinsten Werth für E :

$$\varphi = \pm 29^\circ 6' \quad \text{nämlich } E = 9,384.$$

Während bei Beryll das Minimum sehr nahe bei $\varphi = 45^\circ$ liegt, weicht es bei Bergkrystall von dieser Lage sehr erheblich ab; dies lässt im voraus vermuthen, dass hier die Poisson'sche Relation (44) auch nicht angenähert erfüllt sein wird.

1) In den Formeln für E und T ist der jedem Zahlenfactor beizufügende Coefficient 10^{-8} unterdrückt.

Der Torsionscoefficient T , welcher allerdings nicht allein, aber doch in hervorragender Weise die Grösse der Drillung bestimmt, wird im allgemeinen:

$$T = 19,665 + 9,060 \cdot \gamma_2^2 + 22,984 \cdot \gamma^2 \gamma_1^2 \\ - 16,920 [(\gamma \beta_1 + \beta \gamma_1)(3\alpha \alpha_1 - \beta \beta_1) - \beta_2 \gamma_2].$$

Liegt die Längsrichtung und die grössere Querdimension in der krystallographischen Symmetrieebene, so ist:

$$\alpha = \alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = 1, \quad \beta_2 = \gamma_2 = 0,$$

also, falls man:

$$\gamma = \cos \varphi = \beta_1, \quad \beta = \sin \varphi = + \gamma_1 \quad \text{setzt:}$$

$$T = 19,665 + 5,746 \cdot \sin^2 2\varphi + 8,460 \cdot \sin 2\varphi \cos 2\varphi.$$

Hiernach wird T nicht geändert, wenn φ um 90° wächst, es ist also auch für $+45^\circ$ und -45° gleich gross, und zwar gleich $25,411 \cdot 10^{-8}$. Dies ist ein specieller Fall eines entsprechenden allgemeinen Satzes über die Unveränderlichkeit von T bei einer Verschiebung des Prismas um 90° in der Ebene der grösseren Querdimension, den ich in einem Zusatz zu dieser Abhandlung beweisen werde.

Maxima und Minima von T treten ein für:

$$\begin{aligned} \varphi &= 31^\circ 3' \quad \text{und} \quad \varphi = 76^\circ 3' \\ &= 121^\circ 3' \quad \quad \quad = 166^\circ 3', \end{aligned}$$

ihre Werthe sind respective:

$$T = 27,652 \cdot 10^{-8}, \quad T = 17,424 \cdot 10^{-8}.$$

Liegt die Längsrichtung und die kleinere Querdimension in der Symmetrieebene, so ist:

$$\alpha = \alpha_2 = 0, \quad \alpha_1 = 1, \quad \beta_1 = \gamma_1 = 0,$$

also, falls man wieder setzt:

$$\gamma = \cos \varphi = -\beta_2, \quad \beta = \sin \varphi = + \gamma_2 \quad \text{gilt:}$$

$$T = 19,665 + 9,060 \cdot \sin^2 \varphi - 8,460 \cdot \sin 2\varphi.$$

Hier finden sich Maxima und Minima für:

$$\varphi = 30^\circ 55', \quad \varphi = 120^\circ 55';$$

ihre Werthe sind:

$$T = 14,600 \cdot 10^{-8}, \quad T = 33,791 \cdot 10^{-8}.$$

Für $\varphi = +45^\circ$ folgt $T = 15,735 \cdot 10^{-8}$, für $\varphi = -45^\circ$,

$$T = 32,655 \cdot 10^{-8}.$$

Endlich ist noch von Interesse wegen der Beobachtungen diejenige Orientirung, bei welcher die Längsaxe in die Normale zur Symmetrieebene fällt, d. h. $\alpha = 1$, also $\alpha_1 = \alpha_2 = \beta = \gamma = 0$. Hier folgt, wenn man den Winkel der grösseren Querdimension mit der Z-Axe durch φ bezeichnet, also $\gamma_2 = \sin \varphi$, $\beta_2 = -\cos \varphi$ setzt:

$$T = 19,665 + 9,060 \cdot \sin^2 \varphi - 8,460 \cdot \sin 2\varphi.$$

Diese Formel ist identisch mit der letztvorhergehenden, in Uebereinstimmung mit dem eben citirten allgemeinen Satz, dass bei Drehung eines Prismas um 90° um die kleinere Querdimension sich der Drillungscoefficient nicht ändert.

Die gefundenen Werthe der Determinantenverhältnisse s_{hk} bestimmen auch nach den Formeln (45) bis (47) die Grösse der Deformation eines beliebig gestalteten Stückes eines Bergkrystalles bei allseitig gleichem Druck. Man hat dann:

$$z_z = -p A_0, \quad x_x = y_y = -p A_{90},$$

$$\text{worin: } A_0 = 2s_{13} + s_{33}, \quad A_{90} = s_{11} + s_{12} + s_{13},$$

die Coefficienten der Compression parallel und normal zur Hauptaxe sind. Der Coefficient der cubischen Compression ist:

$$M = A_0 + 2 A_{90}.$$

Für Bergkrystall findet sich:

$$A_0 = 6,73 \cdot 10^{-8}, \quad A_{90} = 9,62 \cdot 10^{-8}, \quad M = 25,97 \cdot 10^{-8};$$

der letztere Werth ist etwa ein Zwanzigstel des für Wasser gültigen. Die Winkeländerung bei allseitigem Druck hängt allein ab von dem Coefficienten:

$$B = s_{13} + s_{33} - s_{11} - s_{12};$$

derselbe hat für Bergkrystall den Werth:

$$B = -2,856 \cdot 10^{-8},$$

übertrifft also den für Beryll gültigen Werth um das Vierfache, hat überdies das entgegengesetzte Vorzeichen, was damit zusammenhängt, dass hier $A_{90} > A_0$, dort $A_0 > A_{90}$ ist.

Die thermischen linearen Ausdehnungscoefficienten für Bergkrystall sind nach Fizeau:

$$a_0 = 0,781 \cdot 10^{-5}, \quad a_1 = 1,419 \cdot 10^{-5}.$$

Setzt man sie in die Gleichungen (48) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} 781 &= -q_1 \cdot 2,972 + q_0 \cdot 9,705, \\ 1419 &= q_1 \cdot 11,105 - q_0 \cdot 1,486 \end{aligned}$$

und hieraus folgt:

$$q_0 = 124,8, \quad q_1 = 143,9,$$

beide Werthe, welche, wie erwähnt, die Wärmeabstossung parallel und normal zur Hauptaxe messen, untereinander wenig verschieden, aber die für Beryll gefundenen Zahlen ausserordentlich überragend.

Schliesslich sind noch nach den Formeln (43) die eigentlichen Elasticitätsconstanten c_{kh} für Bergkrystall zu berechnen. Die Resultate sind:

$$\begin{aligned} c_{11} &= 8,682 \cdot 10^6, & c_{12} &= 0,709 \cdot 10^6, \\ c_{33} &= 10,745 \cdot 10^6, & c_{13} &= 1,438 \cdot 10^6, \\ c_{44} &= 5,823 \cdot 10^6, & c_{14} &= 1,715 \cdot 10^6. \end{aligned}$$

Dabei ist zu bemerken, dass diese Zahlen wesentlich unsicherer sind, als die für die Anwendung zunächst in Betracht kommenden Determinantenverhältnisse s_{hk} , da sie gegen Aenderungen der direct beobachteten Grössen sehr empfindlich sind. Sie setzten, wie im Eingang erwähnt, ein Coordinatensystem voraus, dessen *Z*-Axe in die krystallographische Hauptaxe, dessen *YZ*-Ebene normal zu einer Fläche + *R* steht, sodass die positive *Y*-Axe aus derjenigen Fläche austritt, in deren einer Ecke auch die positive *Z*-Axe den Krystall verlässt.

An die Poisson'schen Relationen (44):

$$c_{13} = c_{44}, \quad c_{11} = 3c_{12}$$

findet sich auch nicht einmal eine Annäherung; man wird also die Molecüle des Bergkrystalls mit sehr starker Polarität versehen denken müssen.

Zusatz I. Mehrfach ist der allgemeine Satz erwähnt dass zwei Prismen, deren Orientirungen durch eine Drehung um die kürzere Querdimension um 90° ineinander übergehen oder bei denen Längs- und Breitenrichtung vertauscht sind, den gleichen Torsionscoefficienten zeigen. Ich füge hier den Beweis dieses Satzes an.

Sei im Krystall, der einem beliebigen System angehören

mag, ein beliebiges Coordinatensystem X', Y', Z' gegeben und s'_{hk} das auf dieses bezogene Determinantenverhältniss, in derselben Weise verstanden, wie s_{hk} in dem Haupttaxensystem X, Y, Z . Dann drückt sich nach den von mir gegebenen allgemeinen Formeln in unserer Bezeichnung der Drillungscoefficient T aus für ein Prisma, dessen Längsrichtung durch α, β, γ , dessen grössere Querdimension durch $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ ihrer Lage nach gegeben ist, wie folgt:

$$\begin{aligned} T = & 4(s'_{11} \alpha^2 \alpha_1^2 + s'_{22} \beta^2 \beta_1^2 + s'_{33} \gamma^2 \gamma_1^2) \\ & + 2[(s'_{14} + 4s'_{23}) \beta \beta_1 \gamma \gamma_1 + (s'_{55} + 4s'_{13}) \gamma \gamma_1 \alpha \alpha_1 + (s'_{66} + 4s'_{12}) \alpha \alpha_1 \beta \beta_1] \\ & + 2(\beta \gamma_1 + \gamma \beta_1) [(2s'_{14} + s'_{56}) \alpha \alpha_1 + 2s'_{24} \beta \beta_1 + 2s'_{34} \gamma \gamma_1] \\ & + 2(\gamma \alpha_1 + \alpha \gamma_1) [2s'_{15} \alpha \alpha_1 + (2s'_{25} + s'_{16}) \beta \beta_1 + 2s'_{35} \gamma \gamma_1] \\ & + 2(\alpha \beta_1 + \beta \alpha_1) [2s'_{16} \alpha \alpha_1 + 2s'_{26} \beta \beta_1 + (2s'_{36} + s'_{15}) \gamma \gamma_1] \\ & + s'_{44} (\beta^2 \gamma_1^2 + \gamma^2 \beta_1^2) + s'_{55} (\gamma^2 \alpha_1^2 + \alpha^2 \gamma_1^2) + s'_{66} (\alpha^2 \beta_1^2 + \beta^2 \alpha_1^2) \\ & + 2[s'_{56} (\alpha^2 \beta_1 \gamma_1 + \alpha_1^2 \beta \gamma) + s'_{16} (\beta^2 \alpha_1 \gamma_1 + \beta_1^2 \alpha \gamma) + s'_{15} (\gamma^2 \alpha_1 \beta_1 + \gamma_1^2 \alpha \beta)]. \end{aligned}$$

Dieser Werth ändert sich nicht, wenn man α, β, γ und $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ miteinander vertauscht; es ist der angegebene Satz durch diese Formel also bewiesen.

Zusatz II. In einer mir nach Vollendung der Beobachtungen am Beryll zugegangenen Abhandlung von Hrn. H. Vater¹⁾ ist das Beobachtungsergebniss mitgetheilt, dass die Zuwachse der Biegungen beim Beryll mit wachsender Belastung sehr schnell abnehmen. Die aus einer Belastung mit circa 180 g und durch Zufügung von resp. circa 60 und noch 50 g erhaltenen Werthe sollten abnehmen wie 1000:774:688. Ich hatte bei meinen Beobachtungen nichts dergleichen bemerkt, um aber ganz sicher zu gehen, ersuchte ich Hrn. Dr. Hennig, ein Beryllstäbchen noch einmal bei einer Belastung von 30, 60 und 90 g zu beobachten; letztere Belastung, auf ein dünnes und schmales Stäbchen ausgeübt, dürfte eine noch grössere Spannung hervorgerufen haben, als Hr. Vater sie angewandt hat.

Die Resultate waren (Sicherheit 0,5 Theile):

1) H. Vater, Habilitationsschrift, abgedruckt in dem „Neuen Jahrbuch für Mineralogie“ 1886.

	für $P = 30$	60	90 g
1. Lage $\eta = 69,3$	139,5	210,0	
2. Lage $\eta = 69,9$	140,5	210,9	
Mittel $\eta = 69,6$	140,0	210,4	
$\eta_{30} = 69,6$	70,0	70,1	

Sie zeigen nichts von dem, was Hr. Vater beobachtet hat, und es ist daher die Vermuthung gestattet, dass die Sprünge in seinen Präparaten, welche nach seiner Angabe bei mehreren mit der Zeit wachsende Biegungen und ein vorzeitiges Zerbrechen veranlasst haben, auch diese Anomalie hervorgerufen haben. Wenn diese sich nämlich zufällig in überwiegender Zahl auf der oberen Fläche des Präparates gefunden haben, so muss die Biegung bei kleinen Belastungen offenbar einen kleineren Widerstand gefunden haben als bei grösseren, da sich dann die Oeffnungen der Spalten beim Biegen allmählich schliessen. Bei dem von mir benutzten vorzüglichen Material dürften derartige Uebelstände nur selten stattgefunden haben.

Zusatz III. In der Figurentafel ist ein Theil der für Beryll und Berghkrystall erhaltenen Resultate anschaulich dargestellt.¹⁾

Fig. 1 gibt für Beryll durch die mit E bezeichnete Curve die Abhängigkeit des Dehnungs- oder Biegungscoëfficienten von der Neigung gegen die Krystallaxe (Z). Die mit T_1 und T_2 bezeichneten Curven stellen die Aenderung des Drillungscoëfficienten dar, wenn man entweder die grössere oder die kleinere Querdimension des Prismas senkrecht zur Krystallaxe belässt und die Längsrichtung in einem Hauptschnitte dreht. Nach dem in Zusatz I bewiesenen Satz gibt dann die Curve T_1 zugleich die Aenderung, welche der Drillungscoëfficient erleidet, wenn man die Drehungsaxe senkrecht zur Krystallaxe wählt, aber die Lage der grösseren Querdimension durch Drehen des Prismas um die Längsaxe ändert. Die zur Construction benutzten Zahlwerthe sind auf p. 490 und 491 enthalten.

Fig. 2 bezieht sich auf das elastische Verhalten des

1) Die dargestellten Curven sind nicht sehr genau ausgefallen.

des Bergkrystalls; wegen der hier viel complicirteren Verhältnisse musste die Darstellung noch unvollständiger ausfallen als für Beryll. Die Curven E_1 und E_2 geben den Verlauf der Dehnungscoefficienten in der krystallographischen Symmetrieebene und dem dazu normalen Hauptschnitt (der YZ - und XZ -Ebene). In letzterem findet sich Symmetrie in Bezug auf die Krystallaxe, im ersteren nicht. Die Curven T_1 und T_2 geben das Verhalten des Drillungscoefficienten an, wenn man die grössere oder kleinere Querdimension in eine Nebenaxe (X) legt und die Längsrichtung durch Drehung um dieselbe in der Symmetrieebene verschiebt. Die Curve T_1 gibt dann noch zugleich den Verlauf des Drillungscoefficienten für ein mit der Längsrichtung in die X -Axe fallendes Prisma, wenn die grössere Querdimension alle möglichen Lagen annimmt; sie zeigt eine ganz unerwartet grosse Veränderlichkeit von T mit der Orientirung.

Die zur Construction benutzten Zahlen finden sich p. 718 und 719.

Die Figur für Beryll ist im doppelten Maasstab gezeichnet, wie die für Bergkrystall.

Da die Biegungen (oder Dehnungen) und Drillungen mit den Coefficienten E und T proportional sind, so geben die mitgetheilten Curven auch direct Aufschluss über das Verhalten dieser Grössen.

XI. *Das Totalreflectometer; von C. Pulfrich.*

(III. Mittheilung.)

(Hierzu Taf. V Fig. 20.)

In zwei früheren Mittheilungen¹⁾ habe ich nachweisen können, dass ein Glascylinder, dessen Mantel und obere Grundfläche geschliffen sind, mit grossem Vortheile zur Bestimmung von Brechungsexponenten verwendet werden kann. Denn es hat sich herausgestellt, dass die Mantelfläche des Cylinders auf die Grenzstrahlen der Totalreflexion denselben

1) Pulfrich, Wied. Ann. 30. p. 193 u. 487. 1887.

Einfluss ausübt, wie die plane Austrittsfläche eines Prismas. Infolge dessen besass das mit Fernrohr beobachtete Grenzcurvenstück die ihm wirklich zukommende Krümmung und erschien mit grosser Schärfe. Nur für stark gegen die Horizontale geneigte Grenzcurven konnte ein wesentlicher Unterschied constatirt werden. In solchen Fällen war die Grenze verschwommen und erschien erst wieder scharf nach Anbringung einer Verticalspalte vor dem Objectiv des Fernrohrs.

Diese thatsächlichen Ergebnisse haben zwar keinen Zweifel an der praktischen Brauchbarkeit des Cylinders aufkommen lassen. Indessen ist die Anwendung eines Glascylinders zu wissenschaftlichen Messinstrumenten etwas Ungeohntes und über den Gang von Lichtstrahlen durch denselben noch wenig bekannt, sodass ich glaube, dass der Cylinder mit einem gewissen Misstrauen betrachtet wird, solange nicht nach dieser Seite hin alle Bedenken gehoben sind. Ich will deshalb versuchen, diese Lücke, insofern sie unseren Fall betrifft, auszufüllen.

1) Soweit die durch den Versuch gegebene Thatsache überhaupt noch eines experimentellen Beweises bedarf, soll ein solcher zuerst gegeben werden.

Der auf dem Centrirapparat des Totalreflectometers ruhende Cylinder werde durch ein Prisma von 90° ersetzt, dessen eine Kathetenfläche, entsprechend der Grundfläche des Cylinders, genau senkrecht zur Drehungsaxe orientirt ist. Es ist ersichtlich, dass dann beim Drehen der Verticalaxe die zweite Kathetenfläche successive alle diejenigen Lagen einnehmen wird, welche den verticalen, unendlich schmalen Flächenelementen entsprechen, aus denen man sich den Cylindermantel bestehend denken kann. Letzterer bildet die innere Berührungsfläche der sich drehenden zweiten Prismenebene. Man hat es somit in der Hand, den bei Benutzung des Cylinders beobachteten Gesamteffect durch Drehen des Prismas in seine Bestandtheile continuirlich zu zerlegen.

Man stelle deshalb das Fadenkreuz des Fernrohrs auf die Grenze ein und drehe die Verticalaxe nach rechts und links, während das Auge beständig durch das Fernrohr sieht.

Bei den Versuchen, welche ich in dieser Richtung ausführte¹⁾, blieb die Grenze stets sichtbar, selbst als der Gesamtdrehungswinkel einen Werth von ungefähr 120° erreichte. Die horizontal liegende Grenzcurve zeigte dabei nicht die geringste Verschiebung gegen das Fadenzkreuz. Sie verschwand schliesslich, als die Drehung einen durch die Form der Prismenflächen bedingten Winkel überschritt; eine Verschiebung trat aber niemals ein. Dieses traf zu für isotrope Medien sowohl wie für den ordentlichen Strahl doppeltbrechender Krystalle. — Was den veränderlichen Strahl anbelangt, beispielsweise für Quarz oder Kalkspath, so war die schräg liegende Grenzcurve zwar scharf, zeigte aber wie früher eine der Azimuthaländerung entsprechende Wanderung. Um also zu einem Urtheil über den Einfluss der Mantelfläche zu gelangen, musste die Krystallplatte an dieser Bewegung behindert werden. Geschah dies, etwa durch Ankleben der Krystallplatte an einen Halter, und wurde nun das Prisma vorsichtig darunter gedreht, so trat bei Quarz eine zwar noch geringe, aber immerhin merkliche, bei Kalkspath schon eine bedeutende Verschiebung ein. Die Stärke derselben nahm zu mit der wachsenden Neigung der Grenzlinie gegen die Horizontale und entsprach genau der Breite des verschwommenen Bandes bei Benutzung des Cylinders.

2) Um zu einer Erklärung dieses verschiedenartigen Verhaltens des Cylindermantels den Grenzcurven gegenüber zu gelangen, habe ich das trigonometrische Verfahren eingeschlagen, welches auch schnell und ausreichend zum Ziele geführt hat. (Vergl. Fig. 20 Taf. V.)

Wir gehen von derjenigen Tangentialebene AOB des Cylinders als Normalebene aus, welche senkrecht steht zu der Einfallsebene VV des Apparates, und wollen versuchen, die Brechung der Grenzstrahlen an einer beliebig gegen die Normalebene geneigten zweiten Tangentialebene AOB' zu bestimmen. Aus den Ergebnissen lässt sich dann leicht auf den

¹⁾ Benutzt wurde ein Prisma von 90° , wie solche bei den einfacheren, speciell für chemische Zwecke gebauten Totalreflectometern verwendet werden. Vgl. Wied. Ann. 30. p. 205. Anm. 1. (I. Mitth.) 1887.

Einfluss des Neigungswinkels δ der beiden Ebenen schliessen. Wie man sieht, reiht sich der eingeschlagene Weg direct an die unter 1) besprochenen Versuche an.

Für ein System unendlicher Strahlen, wie es ja bei den Grenzstrahlen der Totalreflexion vorliegt, ist es gleichgültig, welchen Punkt der brechenden Fläche man als Austrittspunkt ansieht; es kommt nur auf die Richtung der Strahlen an. Wir wählen deshalb einen der Schnittlinie beider Ebenen angehörigen Punkt, etwa O in Fig. 22.

Mit Rücksicht auf unser Experiment (p. 725) wollen wir unter OC den mit der optischen Axe des Fernrohrs zusammenfallenden Grenzstrahl verstehen. Suchen wir nun für jede einzelne brechende Tangentialebene den Weg desjenigen Lichtstrahles zu bestimmen, welcher nach seiner Brechung den Strahl OC bildet. Es wird dabei von besonderem Interesse sein, zu wissen, welchen Winkel die Strahlen mit der Horizontalebene bilden.

In der obigen Figur sei NN das Einfallslloth zur Normalebene AOB , und es möge sich dem äusseren Winkel i der innere $r = 90^\circ - e$ zuordnen. $N'N'$ sei die Normale zur zweiten, unter dem beliebigen Winkel δ gegen die erste geneigten Tangentialebene AOB' . Legen wir durch Strahl und Loth die Einfallsebene OCN' , so muss der Strahl OD' einmal in dieser Ebene liegen und mit der Normale ON' den Winkel r' bilden, der mit dem Einfallswinkel i' durch die Beziehung:

$$\frac{\sin i'}{\sin r'} = \frac{\sin i}{\sin r} = N$$

verknüpft ist. Es ist also:

$$\sin r' = \frac{\sin r}{\sin i} \cdot \sin i'.$$

Die entstandenen Kugeldreiecke CNN' und $D'FN'$ besitzen je einen rechten Winkel, und es ist deshalb:

$$\frac{\sin i}{\sin i'} = \sin \psi \quad \text{und} \quad \frac{\sin x}{\sin r'} = \sin \psi,$$

sofern wir den gesuchten Winkel $D'OF$ mit x , und den Neigungswinkel der Einfalls- und Horizontalebene mit ψ bezeichnen.

Aus diesen Beziehungen ergibt sich aber leicht:

$$\sin x = \sin r, \quad x = r = 90^\circ - e.$$

Bei dieser Betrachtung kommt, wie wir sehen, die Grösse des Neigungswinkels δ ganz ausser Betracht, und es ergibt sich das einfache Resultat, dass für sämtliche Tangentialebenen die Strahlen OD' auf dem Mantel eines Kreiskegels mit der Spitze in O liegen müssen.

Wie verhält sich aber die Sache, wenn wir nicht von einem bestimmten Strahl ausserhalb des Glases ausgehen, sondern umgekehrt die Brechung des gefundenen Kreiskegels an einer beliebigen Verticalfläche betrachten? Es lässt sich nun ebenso leicht beweisen, dass, soweit der Kegel überhaupt zum Austritt gelangt, die gebrochenen Strahlen auch in Luft den Mantel eines Kreiskegels bilden müssen. In allen Fällen ist die Neigung eines jeden Strahles gegen die Horizontalebene dem Austrittswinkel i gleich, der mit dem Einfallswinkel $r = 90^\circ - e$ durch das Brechungsgesetz verbunden ist. Die Verticalebenen unterscheiden sich in ihrer Wirkungsweise nur dadurch voneinander, dass die verschiedenen Kegel um ihre Axe AO gedreht erscheinen; ein Hervortreten eines Strahles aus der Mantelfläche findet aber nicht statt.

Wesentlich anders muss sich die Brechung gestalten, wenn wir nicht von einem Kreiskegel, sondern von einem beliebigen, etwa einem Kegel mit elliptischer Grundfläche ausgehen. Denn da der der Hauptaxe der Ellipse entsprechende Grenzstrahl eine Verschiebung nach rechts oder links erleidet, so können die von den verschiedenen brechenden Flächen herrührenden Kegelmäntel nicht mehr zusammenfallen, wie das bei dem Kreiskegel der Fall war.

3) Sehen wir nun zu, mit welchen Strahlenkegeln man es bei der Totalreflexionsmethode zu thun hat. Denken wir uns nach dem Vorgange von de Sénarmont¹⁾ in O , d. h. im Glase befindlich, ein auf grosse Entfernungen accomodirtes Auge, und es werde das auf dem Cylinder aufliegende Object ringsum streifend beleuchtet. Die Grenzstrahlen, welche unter dem Winkel e die obere Planfläche verlassen und in O zusammentreffen, bilden den Mantel eines Kegels,

1) de Sénarmont, Pogg. Ann. 97. p. 456. 1856.

dessen Grundfläche dem Auge entweder als ein Kreis, eine Ellipse oder Hyperbel um den Fusspunkt von O als Mittelpunkt erscheint.¹⁾ Diese sogenannten Grenzlinien sind als die Schnittcurven vom Grenzkegel mit der ebenen Grundfläche des Cylinders zu betrachten. Für alle isotropen Körper und für den ordentlichen Strahl doppeltbrechender Krystalle sind die Grenzcurven vollkommene Kreise, und werden hier die im vorigen Abschnitt entwickelten Beziehungen passen. Anders ist es hingegen für den veränderlichen Strahl der Krystalle. Die Form der Grenzcurven hängt hier wesentlich von dem Charakter des Krystalls, insbesondere von dem Verhältniss des Brechungsexponenten (N) des Cylinders zu den Hauptbrechungsexponenten des Krystalls ab.

4) Stellen wir dies mit den Ergebnissen des Abschnitts 2) zusammen, so sieht man, dass es in ersterem Falle gleichgültig ist, ob wir durch die Planfläche eines Prismas oder durch die Mantelfläche eines Cylinders hindurch die Grenzcurve der Totalreflexion betrachten. Für den veränderlichen Strahl aber muss eine um so grössere Verwaschung des Grenzcurvenstücks eintreten, je mehr der Grenzkegel von der Form eines Kreiskegels abweicht, oder wie wir früher gesagt haben, je stärker die Grenzlinie gegen die Horizontale geneigt erscheint. Wir haben ferner gesehen, dass diejenigen Grenzcurvenstücke, welche den Hauptbrechungsexponenten der Krystalle entsprechen, durch das Maximum der Schärfe sich auszeichnen; und es lässt sich dies ebenfalls mit den Resultaten der gegenwärtigen Deduction in Einklang bringen,

1) Das Experiment lässt sich natürlich nicht realisiren. Man kann wohl den vollen Halbkreis des gebrochenen Strahlenkegels überschauen, wenn man das Auge an die Austrittsfläche dicht heranbringt. Als besonders geeignet zu diesem Versuche empfiehlt sich ein sogenanntes Reflexionsprisma, welches man mit seiner Hypothenusenfläche entweder auf ein Stück weisses Papier legt (vgl. das Experiment mit der planconvexen Linse Wied. Ann. 30. p. 194. 1887. Ann. 1) oder so gegen das helle Fenster hält, dass die Lichtstrahlen streifend eintreten. Die Abbe'schen Doppelprismen mit Flüssigkeitstropfen dazwischen sind in gleicher Weise verwendbar. — Diese Versuche sind auch insofern instructiv, als sie zur Erklärung der Krümmung der Fraunhofer'schen Linien beitragen.

da man praktisch die Curvenstücke in diesen Lagen als Kreistheile ansehen kann.

Konnte somit nachgewiesen werden, dass der Mantel des Cylinders die inneren Grenzkegelstrahlen gleichsam trichterförmig vereinigt, so leuchtet einmal die Nothwendigkeit der von mir angewandten Beleuchtungsart ein; andererseits findet die grosse Helligkeit und Deutlichkeit, mit welcher die Grenzcurve erscheint, auch in diesem Umstande eine Erklärung, wenn auch der Hauptgrund anderswo zu suchen ist.¹⁾

5) Aus den vorstehenden Resultaten lassen sich für unseren Cylinder einige nicht unwesentliche Schlüsse ziehen, die auch für das Schleifen desselben von Belang sind. Zunächst ist ersichtlich, dass der Querschnitt ohne Bedenken von der genauen Kreisform abweichen darf. Das schliesst denn auch ein, dass bezüglich der Orientirung des Cylinders dessen Axe nicht strenge mit der Verticalaxe des Apparates zusammenzufallen braucht. Unbedingt nothwendig ist nur die Forderung, dass alle an den Mantel angelegten Tangentialebenen parallel zur Drehungsaxe des Apparates oder des Cylinders verlaufen, d. h. der Mantel muss vollkommen gerade sein und darf keine Wellen zeigen.²⁾

Um die Glascylinder diesem Zustande möglichst nahe zu bringen, werden dieselben mittelst eines von Hrn. Mechaniker Wolz eigens zu dem Zwecke construirten und sehr

1) Vgl. Pulfrich, Wied. Ann. 30. p. 500. 1887.

2) Die früher (Wied. Ann. 30. p. 202. 1887) beschriebene optische Untersuchungsmethode mittelst eines kleinen Probegläschens liess die Fehler eines noch nicht fertig polirten Cylinders deutlich hervortreten. Zum Schutz der Cylinderflächen empfiehlt es sich, statt einer Verschiebung das Gläschen excentrisch aufzulegen und die Verticalaxe um 180° zu drehen. Die seitwärts hervortretende Flüssigkeit nehme man mit Fliesspapier fort. Ich benutze diese Gelegenheit, um nochmals auf die Nothwendigkeit einer peinlichsten Sorgfalt bei der Behandlung der Flächen hinzuweisen. Sonst hat die Methode keinen Werth. Um die Flüssigkeiten vor Staub und Verunreinigungen zu schützen, habe ich Hrn. Gerhardt in Bonn zur Anfertigung von Schutzgläsern veranlasst, deren eingeschliffener Stöpsel als dünner Glasstab bis auf den Boden hinunterreicht und sich am oberen Ende kappenartig über den Hals des Fläschchens ausbreitet. Die beim Abheben des Stöpsels am Glasstabe haftende Flüssigkeit ist für den vorliegenden Zweck mehr als ausreichend.

empfindlichen Fühlhebels untersucht. Letzterer wird auf den Support der Drehbank aufgesetzt und functionirt unabhängig von der Geschicklichkeit des Beobachters. Kann man schon mit einem gewöhnlichen Taster, den man auf den Fingerspitzen balanciren lässt, bei einiger Geschicklichkeit zu einem grossen Grade der Genauigkeit gelangen, so dürfte doch letztere Prüfungsmethode bei einer Dickendifferenz von ungefähr $\frac{1}{2}$ Hundertstelmillimeter ihre Dienste auch bei dem geschicktesten Beobachter versagen. Ein ebensolcher Unterschied lässt den Zeiger des Fühlhebels, der eine fast 2000fache Vergrösserung besitzt, noch um nahezu 10 mm ausschlagen. Da die Cylinder so lange polirt werden, bis der Zeiger kaum noch 1 mm Ausschlag anzeigt, so dürften die Dickendifferenzen wohl auf 0,0005 mm ausgeglichen sein. Setzen wir den Fall, die Dickenänderung erfolge stetig vom oberen zum unteren Ende des Cylinders, so würde für den Oeffnungswinkel des Kegels der geringe Betrag von $3,6''$ sich ergeben. Dieser Winkel mag sich verdreifachen und selbst vervierfachen, wenn die Aenderungen nicht stetig verlaufen; einen messbaren Einfluss vermag diese geringe Wellenform nicht auszuüben. Denn da nur die Hälfte des Oeffnungswinkels als Abweichung δ vom brechenden Winkel 90° in Frage kommt, so beträgt diese höchstens $8-10''$. Die Berechnung der Brechungsexponenten nach der allgemeinen Formel ($\varphi = 90^\circ \pm \delta$):

$$n = \sin \varphi \sqrt{N^2 - \sin^2 i} - \sin i \cdot \cos \varphi,$$

welche mit Rücksicht auf den vorliegenden Werth φ sich auch schreiben lässt:

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i} \pm \sin i \cdot \sin \delta,$$

lässt aber erkennen, dass kaum die fünfte Decimale des Brechungsexponenten beeinflusst wird. — Hiermit dürften denn auch die Bedenken beseitigt sein, welche gegen die Möglichkeit der Herstellung eines Cylinders mit optisch guten Flächen vielleicht in manchem Leser entstanden sind. Denn stellt man die erhaltenen Resultate den Beobachtungen insbesondere des Hrn. Sieben¹⁾ gegenüber, welcher gerade mit

1) Sieben, Untersuchungen über anomale Dispersion, Bonn 1879.

Rücksicht auf die Beeinflussung des Brechungsexponenten durch Fehler im Schliff der Flächen eine grössere Anzahl Prismen untersucht hat: Der Vergleich wird gewiss nicht zu Ungunsten des Cylinders ausfallen.—

Ich schliesse mit einer Zusammenstellung derjenigen Aufgaben der Krystalloptik, für welche das Verfahren praktisch verwerthet werden kann.¹⁾ Die Anwendung des Apparates als Refractometer tritt dabei natürlich in den Vordergrund. Parallel zu den folgenden Anwendungen läuft das Studium der die Totalreflexion begleitenden Polarisationsverhältnisse.

a) Optisch einaxige Krystalle.

1) Messung der beiden Hauptbrechungsexponenten an einer beliebig gelegenen Schnittfläche des Krystals.

2) Experimentelle Prüfung der aus den Fresnel'schen Gesetzen abgeleiteten Beziehungen für die Erscheinungen der Totalreflexion; desgleichen für zweiaxige Krystalle.

3) Prüfung der Lage einer Grenzebene, welche zur optischen Axe parallel oder senkrecht sein soll.

4) Bestimmung der Neigung einer Grenzebene zur optischen Axe.

b) Optisch zweiaxige Krystalle.

5) Messung der drei Hauptbrechungsexponenten an Grenzebenen, welche wenigstens zu einer optischen Symmetrieaxe parallel sein müssen.

6) Directe Bestimmung des Winkels der optischen Axen, einschliesslich Dispersion derselben, an einer Grenzebene parallel zu der optischen Axenebene durch Einstellung auf den Durchschnitt der Grenzcurven, sowie Berechnung der fraglichen Winkel aus den Hauptbrechungsexponenten.

7) Bestimmung des Winkels, welchen eine zu einer optischen Symmetrieaxe parallele Grenzebene mit einer der beiden anderen Axen macht.

8) Prüfung der Lage einer Grenzebene, welche zu einer optischen Symmetrieebene parallel sein soll.

p. 44; Verh. der Oberhessischen Ges. für Natur- und Heilkunde. 13. p. 149. 1884. Wied. Ann. 23. p. 316. 1884.

1) Neuerdings habe ich das Totalreflectometer durch Anbringung einer Vorstecklupe auch zu directen stauroskopischen Messungen verwendbar gemacht.

Die Art und Weise, wie das Totalreflectometer die einzelnen Aufgaben zu lösen vermag, ist nach den früheren Mittheilungen, in welchen dieselben zum Theil berührt worden sind, leicht verständlich. Sieht man von den unter 2) und 6) erwähnten Messungen ab, so genügt für alle anderen Aufgaben die Einstellung auf die Maximal- und Minimallagen der Grenzcurven. Dieselben werden erreicht, wenn die Einfallsebene eine optische Symmetrieebene, oder die Schnittgerade von Einfallsebene und Grenzebene eine optische Symmetrieaxe ist.¹⁾ Diese Lagen, in welchen die veränderliche Grenzcurve ihre Bewegung umkehrt, zeichnen sich gleichzeitig durch die grösste Schärfe aus. Man ist dabei keinen Augenblick zweifelhaft, ob man es mit den Extremgrenzcurven wirklich zu thun hat. Zudem wiederholen sich die Erscheinungen nach jeder halben Umdrehung des Cylinders, und ist man durch Mittelbildung im Stande, das Resultat von dem Einfluss einer etwa vorhandenen fehlerhaften Lage der Krystallfläche zu befreien.

Gerade in dieser charakteristischen Wirkungsweise des Cylinders bin ich geneigt, den Hauptvorzug des Totalreflectometers, insbesondere dem Fuess-Liebisch'schen gegenüber, zu erblicken. Es ist das ein Vorzug, gegen den die äusseren Vortheile der Bequemlichkeit gering zu erachten sind, und dem man gern die mehr oder weniger eintretende Trübung der mittleren Curventheile nachsieht, welche für die Aufgaben 2) und 6) die Anwendung des Verticalspaltes nöthig macht.²⁾

Der Vollständigkeit halber erwähne ich zum Schluss noch die Verwendbarkeit des Instrumentes zur Prüfung planparalleler Glasplatten, bezw. Bestimmung der Neigung der beiden Flächen mit Hülfe des Gauss'schen Oculars; seine Verwendbarkeit zur Bestimmung des brechenden Winkels von Prismen, und endlich zur Messung der Brechungsexponenten von Prismen, welche das Licht stärker brechen als der Cylinder, nach der Methode des streifend eintretenden Lichtes.

Bonn, im März 1887.

1) Vgl. Th. Liebisch, Neues Jahrb. für Min. etc. 2. p. 209 u. 203. 1885.

2) Vgl. Mitth. 1. p. 198; Mitth. 2. p. 493.

**XII. Einfluss der vorderen Prismenfläche bei der Wollaston'schen Methode auf den Neigungswinkel der Grenzlinie gegen die Verticale;
von C. Pulfrich.**

(Hierzu Taf. V Fig. 21—22.)

In einer mehrmals von mir angeführten Arbeit¹⁾ „Ueber die Totalreflexion an doppeltbrechenden Krystallen“, habe ich gesucht, die Form der Grenzcurven der Totalreflexion an einer Kalkspathfläche parallel der Axe unter möglichster Modification der die Krystallfläche umgebenden Flüssigkeit, theoretisch und experimentell zu verfolgen. Insbesondere wurde der Neigungswinkel, welchen die an das schiefe Grenzcurvenstück gelegte Tangente mit der Verticale bildet, mittelst eines mit drehbarem Fadenkreuz eingerichteten Oculars gemessen, und dessen Aenderungen für die verschiedenen Azimuthe und Flüssigkeiten eingehend erörtert.

Das eingeschlagene Beobachtungsverfahren (Kohlrausch'sches Totalreflectometer) zeichnet sich für solche Messungen insofern durch grosse Einfachheit aus, als der Grenzstrahl senkrecht an der Vorderfläche des Fläschchens austritt, und der oben erwähnte Neigungswinkel keine Modification erleidet, wie das bei der Wollaston'schen Methode der Fall ist.

Die von Hrn. Danker in gleicher Richtung mit dem Fuess-Liebisch'schen Totalreflectometer ausgeführten Messungen²⁾, habe ich in jener Arbeit ebenfalls zum Vergleich mit der Theorie herangezogen und für den Einfluss der Austrittsfläche folgende Relation abgeleitet:

$$\operatorname{tg} S = \frac{\cos i}{\cos r} \cdot \operatorname{tg} S_1,$$

wo S den direct gemessenen Neigungswinkel, S_1 denselben vor der Brechung, i und r die Winkel bedeuten, welche der Grenzstrahl mit der Normale der Austrittsfläche bildet.

Immer ist i grösser als r ; es kann also, der Formel zufolge, der Einfluss der Brechung nur in einer Verklei-

1) Pulfrich, Neues Jahrb. f. Min. etc. Beil. Bd. 5. (1) p. 167. 1887.

2) Danker, Neues Jahrb. f. Min. etc. Beil. Bd. 4. p. 241. 1885.

nerung des Neigungswinkels sich äussern. Die Stärke dieser Verkleinerung hängt natürlich von der Grösse der Winkel i und r ab. Ist z. B. r gleich dem Grenzwinkel der Totalreflexion an Luft und demzufolge $i = 90^\circ$, so wird der Neigungswinkel sogar zu Null, und ist $r = i = 0$, so reducirt sich die Formel auf die für das Kohlrausch'sche Verfahren gültige.

Die erwähnten Danker'schen Messungen sind gleichzeitig¹⁾ auch von Hrn. Liebisch²⁾ berechnet worden. Ueber die Beeinflussung des Neigungswinkels durch die Prismenfläche sagt Hr. Liebisch, dass „die Wollaston'sche Methode infolge der Ablenkung durch das Prisma die Abweichung der Winkel χ von 90° ,“ d. i. S. „etwas grösser erscheinen lasse, als sie in Wirklichkeit ist.“ In meiner Arbeit habe ich nachweisen zu können geglaubt, dass die bei der Berechnung der Danker'schen Reihen auftretenden negativen Differenzen zwischen Berechnung und Beobachtung, welche Hr. Liebisch auf Rechnung der Prismenablenkung setzt, in einem Beobachtungsfehler ihre naturgemässe Begründung finden.

Trotzdem schliesst sich Hr. Hecht³⁾ in Königsberg der von Hrn. Liebisch auch jetzt noch⁴⁾ festgehaltenen Auffassung an und sucht dessen Ausspruch theoretisch zu begründen.

Mit Rücksicht auf diese Bemühungen, deren Resultat der obigen Formel entgegenläuft, möchte ich nochmals auf die Sache selbst zurückkommen.

Der die hintere Prismenfläche (I) verlassende Grenzstrahl der Totalreflexion bilde mit der Normale der Austrittsfläche (III) die Winkel r und i (Fig. 21). Die Ebene der Zeichnung sei gleichzeitig Einfallsebene.

In der Fig. 22 stelle die Ebene der Zeichnung die vertikale Austrittsfläche III des Prismas dar. $N_{III}O$ sei die Normale und HH die durch sie gelegte Horizontalebene, welche letztere also auch die Normale zur Fläche (I) enthält. Der

1) Pulfrich, l. c. p. 169.

2) Liebisch, Neues Jahrb. f. Min. etc. 2. p. 63. 1886.

3) Hecht, Neues Jahrb. f. Min. etc. 1. p. 219. 1887.

4) Pulfrich, l. c. p. 194. Anm. 1.